

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

OIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

412

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED

TÖÖD

VI

ТРУДЫ

ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS
ALUSTATUD 1893.a. VIHIK 412 ВЫПУСК ОСНОВАНЫ В 1893.г.

ELEKTROLUMINESTSENTSI-ALASED
TÖÖD
VI
ТРУДЫ
ПО ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

ТАРТУ 1977

Редакционная коллегия:

К.-С.Н. Гебале (председатель), У.И. Яков,
Э.Я. Талыганте

ОБ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ЦИНКА

А.-А.А. Тавник, И.Ф. Тагане, Л.Д. Фляйшер

Описан способ получения пленок сульфида цинка на кремниевых подложках (поверхность (III)) методом реактивного испарения. Электронографические исследования структуры пленок показали, что при температуре подложки 150°C пленки имеют кубическую структуру ($\text{ZnS}-\beta$).

В настоящее время подробно изучена ориентированная кристаллизация сульфидов, селенидов и теллуридов кадмия и цинка. Эти соединения при конденсации кристаллизуются в кубической (типа сфалерита) или гексагональной (типа вюрцита) решетках, причем фазовый состав зависит от условий конденсации.

Целью нашей работы явилось создание и исследование структуры пленок сульфида цинка, полученных на кремниевых подложках методом реактивного испарения (методом трех температур [1]), заключающимся в раздельном испарении Zn и S и конденсации пленки ZnS на подложку, в вакууме порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Метод реактивного испарения имеет основное преимущество по сравнению с методом осаждения химического соединения при его испарении в том, что процессы образования и роста пленки протекают совершенно раздельно и могут регулироваться независимо один от другого [2], тогда как в методе непосредственного испарения соединения эти процессы не могут быть разделены. Скорость роста пленки значительно превышает скорость роста при обычном испарении соединения и составляет около 0,5 мкм/мин.

Опыты по получению пленок сульфида цинка методом реактивного испарения производились в вакуумной системе РР-600/III, специально переоборудованной для этих целей.

В нижней части подколпачной системы были расположены специальные тигли из плавленного кварца для испарения Zn и

С с вольфрамовыми нагревателями, конструкция которых полностью исключает возможность загрязнения пленки атомами вольфрама, и термопары к ним; затем следовала подвижная заслонка из нержавеющей стали, позволяющая предотвращать попадание пара на подложку до достижения требуемых температур, держатель подложек с термопарой и их нагревателях. Это устройство было помещено в нагреваемую кварцевую трубу диаметром 110 мм.

Для нахождения температуры подложки, при которой происходит осаждение пленки сульфида цинка, предварительно были проделаны опыты с испарением одной серы и одного цинка при различных температурах подложек.

Было обнаружено, что при температурах между 90 и 160°C ни цинк, ни сера не конденсируются на кремниевую подложку из паровой фазы, и нанесение пленки в этом случае возможно лишь тогда, когда при конденсации присутствуют одновременно оба компонента, которые образуют на поверхности подложки сульфид цинка. В качестве подложки в своих экспериментах мы использовали кремниевые пластины марки КДБ-10/0,1. Структура полученных пленок сульфида цинка на кремниевых подложках была исследована с помощью электронного микроскопа УЭМБ-100К на дифракцию электронов на отражение. Исследуемые пленки были получены при температурах подложки от 140 до 160°C.

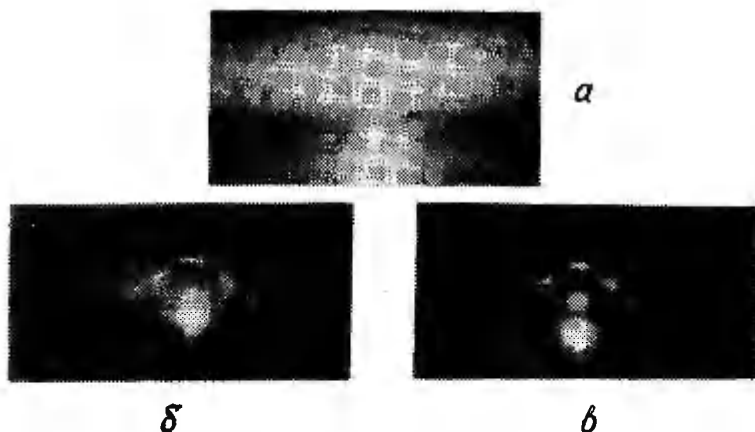


Рис. 1. Электронограммы пленок, полученные на отражение: а - поликристаллическая пленка ZnS на кремнии (III) $T_{подл.} = 140^{\circ}C$; б - пленка ZnS $T_{подл.} = 145^{\circ}C$; в - пленка ZnS $T_{подл.} = 150^{\circ}C$; время испарения во всех случаях 6 мин.

Как видно из рис. 1 при температуре 140°C на поверхности кремния (III) образуется поликристаллическая пленка сульфида цинка (а). Более высокая температура подложки в процессе образования пленки приводит к ориентации пленки, получаем текстурованные пленки, на что указывают небольшие дуги вместо окружностей на электронограммах (см. рис. 1 б, в). Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к ухудшению дифракционной картины. Поэтому оптимальной температурой подложки нами была выбрана температура 150°C .

По полученным электронограммам были вычислены межплоскостные расстояния по формуле [3]

$$R = \frac{L\lambda}{d}, \quad \text{где}$$

d — межплоскостное расстояние, $L\lambda$ — дифракционная постоянная микроскопа, равная в нашем случае $22,5 \text{ мм} \cdot \text{\AA}$,

R — измеренный радиус.

Результаты представлены в виде таблицы, в которой для сравнения с вычисленными приведены табличные значения межплоскостных расстояний [4]. Как видно из таблицы, они совпадают в пределах погрешности, рассчитанной по формуле

$$\Delta d = \left| \frac{L\lambda}{R^2} \right| \Delta R + \left| \frac{1}{R} \right| \Delta (L\lambda),$$

принимая $\Delta R = \pm 0,1 \text{ мм}$, $\Delta (L\lambda) = 0,5 \text{ мм} \cdot \text{\AA}$.

В результате сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с табличными было найдено, что пленки сульфида цинка на кремниевых подложках (плоскость (III) при температуре 150°C имеют кубическую структуру ($\text{ZnS}-\beta$). Имеются линии, указывающие на наличие цинка и окиси цинка, что вероятно при наших вакуумных условиях изготовления пленок сульфида цинка.

Таблица

Результаты профилировки электронограмм на отражение
пленок ZnS на кремниевых подложках

Радиус R (мм)	Интенсив- ность	Местное расстояние d (Å) (вычисл.)	$\pm \Delta d$	d (табл.) [4]	Интенсивность (табл.)	Структура пленки
7,1	5	3,16	0,11	3,123	100	$ZnS-\beta$
9,5	1	2,36	0,08	2,283	10	Zn
11,0	2	2,04	0,06	2,077	106	Zn
11,4	3	1,97	0,06	1,912	51	$ZnS-\beta$
13,5	5	1,67	0,05	1,633	30	$ZnS-\beta$
16,0	2	1,41	0,04	1,379	28	ZnO
18,0	5	1,25	0,03	1,240	9	$ZnS-\beta$
19,5	2	1,15	0,03	1,172	70	Zn
20,5	1	1,10	0,03	1,103	9	$ZnS-\beta$
21,8	1	1,03	0,03	1,040	5	$ZnS-\beta$

Литература

1. Günter K.G., Freller H. Z. Naturforsch., a 16, 279, 1961.
2. Klerk J. de, Kelly E.F. Rev. Sci. Instrum., 36, № 4, 506-510, 1965.
3. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэтти Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М., "Мир", 1968.
4. Миркин Д.М. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Гос. изд. ф.-м. лит-ры, 1961.

ON THE PREPARATION OF ZINC SULPHIDE LAYERS

A.-A. Tammik, I. Tigane, L. Fleischer

S u m m a r y

The conditions of formation of ZnS layers on silicon substrates ((111) plane) in the temperature range of 140-160°C by reactive vacuum evaporation at $5 \cdot 10^{-5}$ torr are investigated. An appropriate equipment is designed. The structure of obtained ZnS layers is investigated by the diffraction of reflected electrons in an electron microscope УЭМБ - 100 K. At the optimum temperature (150°C) the textured ZnS layers of cubic modification are obtained.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПРЕССОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРАХ $ZnS-Cu$

А. Отс, К.-С. Ребане

Показано, что в прессованных при давлении 2000–10000 кг/см² электролюминофорах ЭД-515 существуют парамагнитные центры, связанные с собственными дефектами решетки кристалла. Обсуждается природа и роль этих центров в процессах электролюминесценции.

Введение

Парамагнитные центры в ZnS исследованы многими авторами, особенно Mn^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} -центры в монокристаллических образцах ZnS . В электролюминофорах пока подробно изучены примесные Fe^{3+} и Cr^{3+} -центры (см., например, [1]). Роль центров захвата, связанных с собственными дефектами решетки кристалла, в электролюминофорах почти не изучена. К таким центрам относятся глубокие центры, оптическое поглощение которых находится в близкой ультрафиолетовой и видимой областях спектра [2 – 5]. В последнее время серьезное внимание уделяется этим центрам в аддитивно окрашенных монокристаллах ZnS [6 – 8]. Для их описания предложены различные модели [2, 3, 7, 8]. На наш взгляд, природа этих центров окончательно не выяснена, но нет сомнения в том, что они играют существенную роль в кинетике рекомбинационного свечения фосфоров ZnS [9] и в стабильности электролюминофоров [10]. Показано также, что диффузия с участием примесей и собственных дефектов решетки вызывает значительную деградацию пленочных электролюминофоров [11]. Отсюда следует практическая необходимость исследования рассматриваемых центров.

Методика исследований

Спектр ЭПР исследуемых парамагнитных центров в порошкообразных образцах состоит из более интенсивной центральной

линии, g -фактор которой равняется $2,0029 \pm 0,0005$, а также из двух слабых, частично разрешенных, побочных линий поглощения на расстоянии между ними $6,5 \pm 0,5$ Гс (рис. 1). Ширина центральной линии составляет $1,4 \pm 0,1$ Гс. Этот спектр для моно-

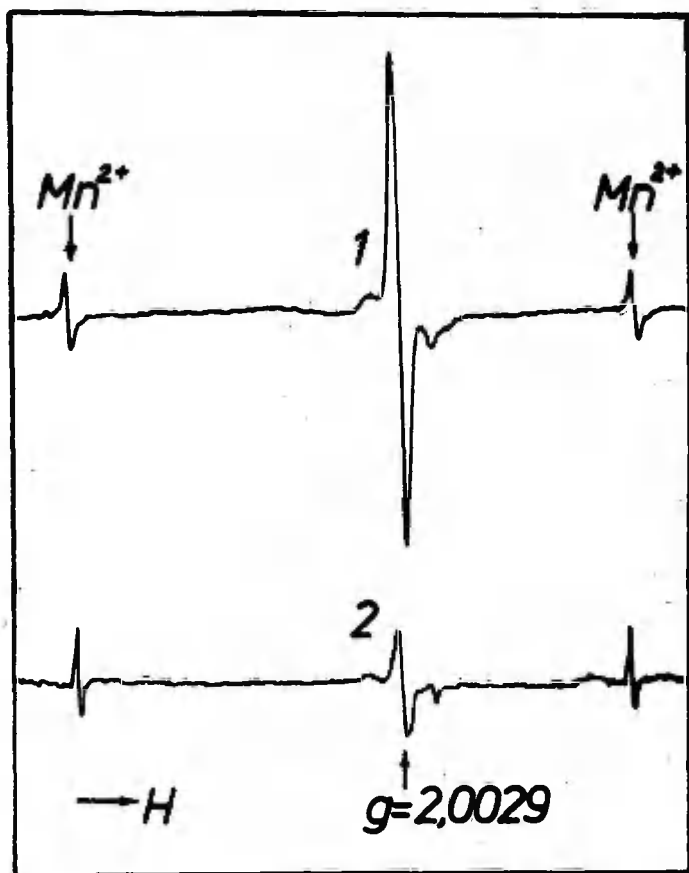


Рис. 1. Спектр ЭПР исследуемых центров в образцах ЭЛ-515: 1 - прессованных при 6000 кг/см^2 и облученных рентгеновскими лучами $h\nu = 50$ кэВ при 300 К в течение 15 мин., 2 - только прессованных при 6000 кг/см^2 .

кристаллов ZnS подробно описан в [2], где также высказана гипотеза, что он принадлежит к вакансиям серы с одним локализованным электроном. Такая идея, однако, не совсем полностью согласуется с экспериментальными данными, полученными позднее [7 - 8]. Поэтому следует считать, что природа этих центров еще окончательно не установлена, хотя связь этих центров с собственными дефектами решетки кристалла является очевидной.

Для регистрации спектров ЭПР в работе использовался радиоспектрометр типа РЭ1301, при помощи которого была обнаружена очень слабая линия поглощения ЭПР рассматриваемых центров даже в необлученных и непрессованных электролиминафорах ЭЛ-515. Отсюда следует, что обычно рассматриваемые центры встречаются в электролиминафорах ЭЛ-515 в концентрациях порядка 10^{14} центров/грамм.

Прессовка порошка лиминифора использовалась для увеличения концентрации центров. Она осуществлялась в атмосфере воздуха при 300 К при давлениях от 2000 до 10000 кг/см².

Для облучения образцов рентгеновскими лучами применялась установка УРС-55а в режиме 50 кВ, 14 мА.

Термическая стабильность исследуемых центров в интервале 77 - 300 К была исследована методом неізотермической релаксации поглощения ЭПР, описанным в [5].

Экспериментальные результаты

А. Зависимость поглощения ЭПР от давления прессовки порошка. Как известно, под действием высокого давления в твердых телах могут образовываться дислокации, дефекты типа Френкеля и Шоттки, микро- и макротрещины, новые фазы основного вещества и т.д. Как показывает рис. 2, прессовка увеличивает концентрацию центров и в нашем случае. Увеличение концентрации происходит до давления 6000 кг/см², выше этого значения она начинает уменьшаться. Последнее явление может быть существенным разрушением структуры кристаллофосфора. Как показывают наши опыты, порошок ЭЛ-515, прессованный при 10000 кг/см², теряет способность электролиминесцировать.

Б. Рост концентрации парамагнитных центров под действием рентгеновского излучения. В качестве

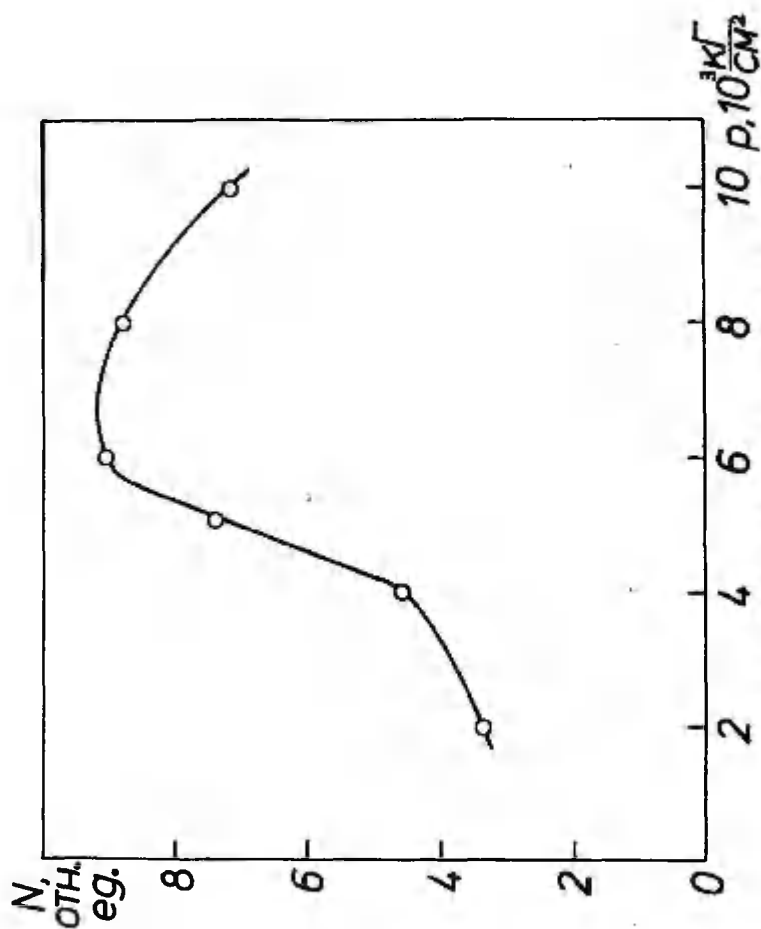


Рис. 2. Зависимость числа пороз в образцах от давления прессования порошка 3Л-51В.

объектов исследования были выбраны образцы, прессованные при 6000 кг/см^2 , где концентрация центров является наибольшей. Облучение образцов было осуществлено при 300 К. Результаты опыта представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что увеличе-

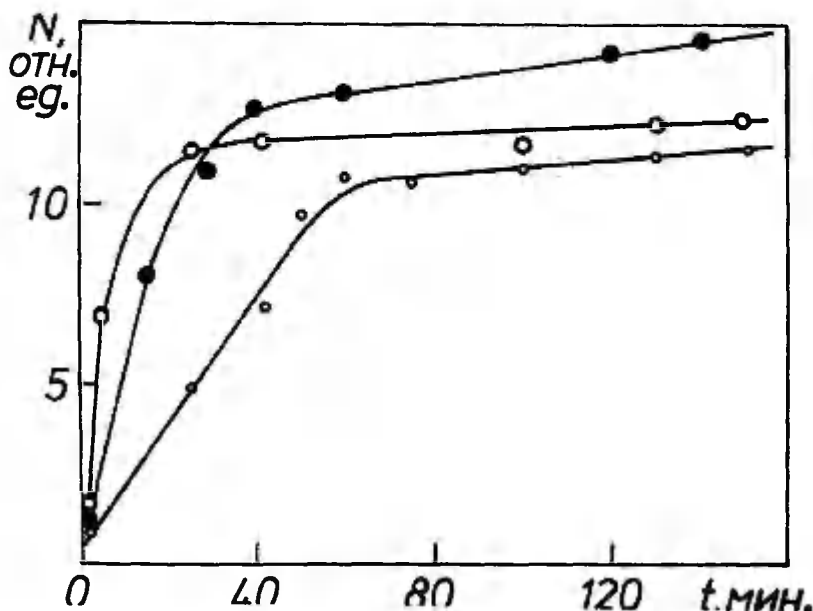


Рис. 3. Рост числа центров в трех, прессованных при 6000 кг/см^2 , образцах ЭЛ-515 под действием рентгеновского излучения $h\nu = 50 \text{ кеВ}$ при 300 К.

ние концентрации парамагнитных центров происходит в две стадии. В первой из них происходит быстрое, почти десятикратное увеличение концентрации центров, при этом скорость роста концентрации в отдельных образцах немного варьируется. Она зависит также от интенсивности рентгеновского излучения. Во второй стадии роста происходит лишь незначительное линейное увеличение концентрации центров. Общий характер роста концентрации центров под действием рентгеновского излучения в электролюминофорах является таким же, как и в других прессованных образцах ZnS [12]. Следует обратить внимание на тот факт, что в случае непрессованных образцов вторая стадия роста концентрации центров отсутствует.

В. Изотермическая релаксация парамагнитных центров в рентгенизованных фосфорах. Как было показано в предыдущем пункте, облучение фосфора рентгеновскими лучами при комнатной температуре существенно увеличивает концентрацию исследуемых центров в фосфоре. После прекращения облучения концентрация центров начинает сразу же уменьшаться (рис. 4, кривая 1). В начальной стадии релаксации уничтожается около

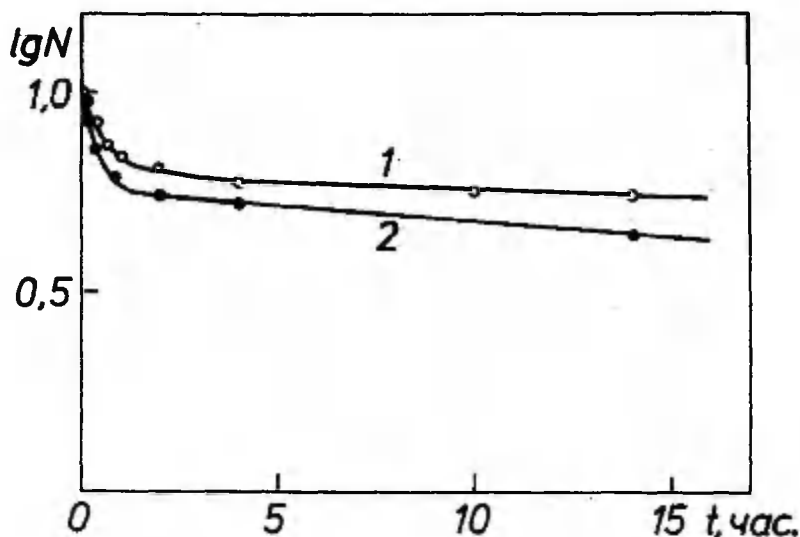


Рис. 4. Кинетика изотермической релаксации при 300 К:

- 1 — исследуемых парамагнитных центров в фосфорах ЭЛ-515,
- 2 — светосуммы инфракрасной вспышки в фосфорах $ZnS-Cu$.

60–70% всех возникших центров. После этого скорость уменьшения числа центров существенно замедляется, так что, например, через 50 часов после окончания облучения поглощение ЭПР остается примерно в два раза больше, чем парамагнитное поглощение до рентгенизации. Кинетика изотермической релаксации

парамагнитных центров похожа на кинетику релаксации световой сумми инфракрасной вспышки фосфоров $ZnS-Cu$ (рис. 4, кривая 2).

Г. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров. Кривая неизотермической релаксации поглощения ЭПР исследуемых центров представлена на рис. 5. Она показывает, что эти центры являются термически стабильными, по крайней мере, до 300 К. Перед измерением релаксации образцы были облучены рентгеновскими лучами при 77 К в течение 40 мин.

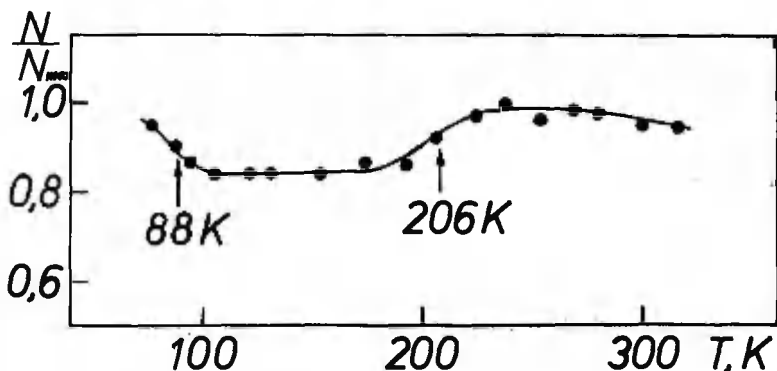


Рис. 5. Зависимость числа центров от температуры нагрева образца, облученного при 77 К рентгеновскими лучами $h\nu = 50$ кеВ в течение 40 мин.

Из рисунка видно также, что при 88 К и 206 К в фосфорах реализуются процессы переноса заряда, приводящие в первом случае к небольшому уменьшению количества исследуемых центров, а во втором случае к увеличению количества центров. Так как обычно применяемые реперные Fe^{3+} и Cr^{3+} -центры в фосфорах 8Л-515 методом ЭПР надежно не обнаруживаются, электронный или дырочный характер этих процессов является неопределенным.

Обсуждение результатов

Из представленных выше результатов следует, что и в электролиминофорах ЗЛ-515 присутствуют стабильные при комнатной температуре парамагнитные центры, которые не связаны с введенными в кристалл примесями. По-видимому, основным механизмом их создания во время прессовки является их отрыв от дислокаций, образовавшихся и движущихся вдоль кристалликов в процессе прессовки [5, 13]. Следует отметить, что указанные на рисунках и в тексте значения давления, достигаемые гидравлическом прессом в камере сжатия порошка, являются усредненными, а между отдельными кристалликами, в особенности вследствие передачи давления гранями и остриями, в порошке могут развиваться существенно более высокие локальные давления. Учет этого позволяет понять результаты второго рисунка. По-видимому, при давлениях 8000 кг/см^2 острия кристалликов уже разрушаются, порошок становится более однородным и локальные давления в отдельных кристалликах существенно не превышают усредненного значения давления.

Образование дефектов при деформации более эффективно происходит в катодной подрешетке ZnS из-за существенно меньшего ионного радиуса цинка. Поэтому следует думать, что доминирующими точечными дефектами в прессованных образцах являются дефекты типа Френкеля подрешетки цинка или же дефекты типа Шоттки подрешетки серы, если имеются соответствующие компенсаторы заряда.

Как было показано выше, облучение рентгеновскими лучами приводит к существенному росту концентрации центров в первой стадии облучения (рис. 2), что вполне понятно, учитывая малое количество свободных носителей тока в невозбужденных фосфорах. Такое же увеличение парамагнитных центров должно иметь место при электровозбуждении. В этом случае рассматриваемые центры принимают активное участие в образовании объемного заряда, что особенно четко должно отражаться в процессе разгорания волн яркости.

Аналогия в кинетике релаксации парамагнитных центров и центров инфракрасной чувствительности фосфоров $ZnS-Cu$ вряд ли связана с идентичностью этих центров. В фосфоре ЗЛ-515 инфракрасная вспышка очень слаба и кроме того, прессовка, как правило, уменьшает ее интенсивность. Скорее всего релаксация

при 300 К обусловлена освобождением зарядов противоположного знака с других центров и последующей рекомбинацией их на исследуемых парамагнитных центрах или центрах, вызывающих инфракрасную чувствительность. Такими центрами могут быть Fe^{3+} -центры, интенсивное освобождение дырок с которых происходит при 330–340 К [5]. Слабая линия поглощения ЭПР Fe^{3+} -центров наблюдается в образцах 3Д-515, прессованных при 6000 кг/см² и рентгенизованных при 300 К в течение 90 мин. Не исключено, что источником дырок служат и центры зеленого свечения.

Следует отметить аналогии между кривыми изотермической релаксации парамагнитных центров и кривыми старения электролюминесценции. Последние кривые тоже состоят из быстро и медленно убывающих стадий. Однако нам кажется, что в данном случае аналогия случайная. Действительно, по данным многих авторов старение обусловлено ионными процессами, диффузией примесей или дефектов в электролюминофоре (см. напр. [11, 14]). Спад интенсивности электролюминесценции происходит в процессе работы электролюминесцентного конденсатора во время возбуждения. В нашем случае релаксация световой суммы и парамагнитных центров происходит лишь после окончания возбуждения. Кроме того, старение — процесс в большей степени необратимый, а релаксационные кривые запасенной световой суммы можно измерить много раз, повторяя перед измерением возбуждение образца. И, наконец, быстрая стадия старения происходит почти в 10 раз медленнее [15, 16], чем быстрая стадия релаксации парамагнитных центров. Поэтому можно предполагать, что старение не связано с электронно-дырочными процессами, приводящими к запасанию световой суммы в фосфоре. Однако это не значит, что старение не зависит от количества глубоких (парамагнитных) центров в фосфоре. Они могут играть существенную роль в образовании диффузионных процессов, вызывающих деградацию работающих структур электролюминофоров.

Литература

- I. Кунин А.С., Омельченко С.А., Штамбур Н.В., Якунин А.Я.
В сб.: "Вопросы физики электролюминесценции", Киев,
1975, "Наукова Думка", с. 106-110.
2. Leutwein K., Rüber A., Schneider J. Solid State Commun.
5, 783, 1967.
3. Seiyama Takeyoshi. J. Phys. Soc. Japan, 23, 525, 1967.
4. Ото А.Э., Халиде В.Ю. Труды по электролюминесценции II.
Уч. зап. ТГУ 292, Тарту, 1972, с. II3-II7.
5. Ото А.Э. Исследование Е-центров в сульфиде цинка мето-
дом ЭПР. Автореферат кандидатской диссертации, Тар-
ту, 1971.
6. Lott K.P. Phys. stat. sol. (a), 9, N 1, K 43 -44, 1972.
7. Laiho R., Ota A. Phys. stat. sol. (b) 71, K 135, 1975.
8. Matsuura K., Tsurumi I., Takeda F. Phys. stat. sol. (a),
28, 379, 1975.
9. Завт Г.С., Савихин Ф.А. Труды ИФ АН ЭССР № 43, Тарту,
1975, с. 141-167.
10. Ребане К.-С.К. Труды по электролюминесценции II. Уч.
зап. ТГУ 292, Тарту, 1972, с. 3-12.
11. Власенко Н.А. Труды по электролюминесценции У. Уч. зап.
ТГУ 379, Тарту, 1976, с. 22-52.
12. Ото А.Э., Ребане К.-С.К. ФТТ, 13, 1219, 1971.
13. Ota A., Rebane K.-S., Haldro U., Ping L. Colour centres
in ionic crystals 1971 International Conference
Reading, U.K. 6th - 10th September, 207.
14. Воревкин Ю.Н. Труды по электролюминесценции У. Уч. зап.
ТГУ 379, Тарту, 1976, с. 53-85.
15. Мативен Л.Д., Тальвисте Э.К., Таммик А.А. Труды по элект-
ролюминесценции У. Уч. зап. ТГУ 379, Тарту, 1976,
с. 97-111.
16. Лубина Л.Ф., Мативен Л.Д., Соини Н.П., Тальвисте Э.К.,
Таммик А.А. Труды по электролюминесценции У, Уч.
зап. ТГУ 379, Тарту, 1976, с. 112-120.

PARAMAGNETIC CENTERS OF PRESSED ZnS-Cu
ELECTROLUMINESCENT POWDERS

A. Ota, E.-S. Rebene

S u m m a r y

The paper deals with investigation of the properties of paramagnetic centers (fig. 1), that are created by pressure 2000 - 10000 $\frac{\text{KG}}{\text{cm}^2}$ ZnS-Cu electroluminescent powder. The number of these centers increases with pressure to 6000 $\frac{\text{KG}}{\text{cm}^2}$ and then decreases slowly (fig. 2). X-ray irradiation increases the number of these centers (fig. 3). Relaxation of these paramagnetic centers in time (fig. 4 curve 1) by 300 K is analogous to the relaxation of light sum relaxation law of ZnS (fig 4, curve 2). The curve of nonisothermal relaxation of paramagnetic centers shows, that centers are stable to the room temperature (fig. 4).

МОДЕЛЬ МНОГОСТУПЕНЧАТОГО ТУННЕЛИРОВАНИЯ В ШИРОКИХ БАРЬЕРАХ

Э.К. Тальвисте

Предложена модель многоступенчатого туннелирования носителей через барьер в гетеропереходах, образованных узкозонным и широкозонным полупроводниками, содержащий множество локальных энергетических уровней. Рассчитана зависимость вероятности проникновения от напряженности поля и температуры. Проведено качественное сравнение этих зависимостей с характеристиками предпробойной электролюминесценции.

Доминирующим механизмом протекания тока через твердотельные структуры, включающие материалы с сильно различающимися ширинами запрещенной зоны, в ряде случаев является процесс туннелирования носителей. Исследованием вольт-амперных характеристик и их температурных зависимостей это установлено, например, для структур металл-оксид-металл [1], для гетеропереходов $Ge-GaAs$ [2, 3] и др. Предполагается также, что туннельный эффект является определяющим в процессе предпробойной электролюминесценции ZnS - люминофоров, представляющих собой поликристаллические гетероструктуры $p-Cu_2S-n-ZnS$ с локальными включениями фазы Cu_2S [4, 5]. Зонная схема этого гетероперехода приведена на рис. 1а (в равновесии) и 1б (при обратном смещении U). Однако в случае большой ширины барьера L в ZnS туннельный ток I (рис. 1б) должен быть ничтожно мал по сравнению с эмиссионным током через барьер 2.

В настоящей работе рассматривается модель туннелирования через широкий барьер, в котором имеется большое количество локальных уровней различной энергетической глубины (рис. 1б). Существование довольно большой концентрации уровней захвата различной глубины в широкозонном материале, тем более в

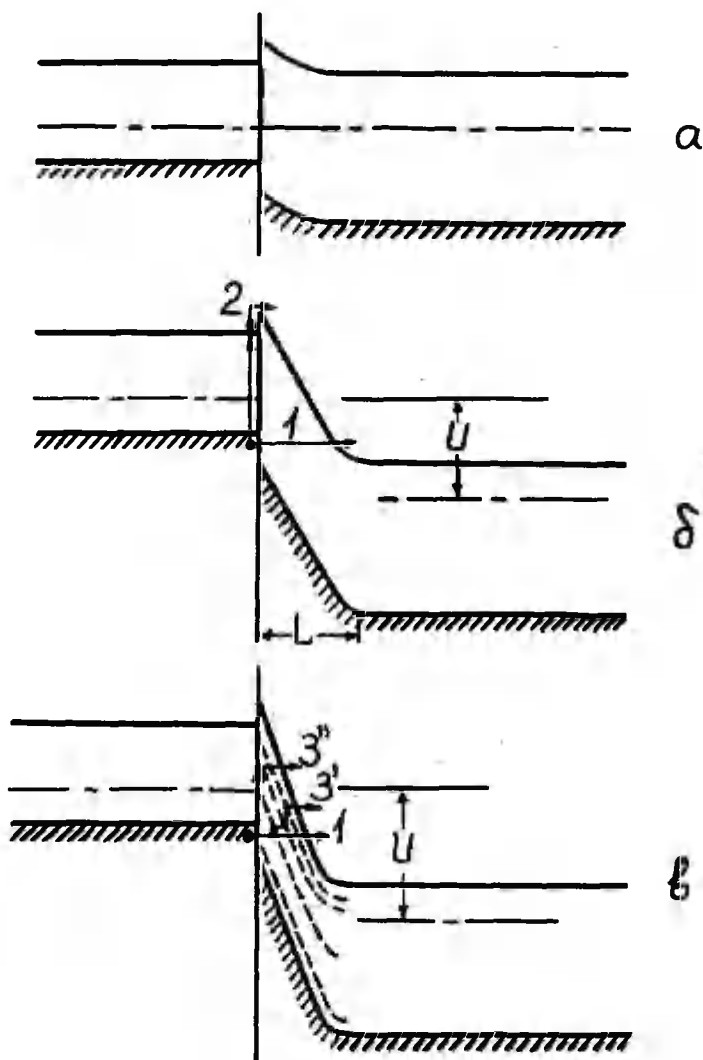


Рис. 1. Зонные схемы гетероперехода узкозонный полупроводник - микрозонный полупроводник // - типа. а - в равновесии, б - при обратном смещении U , в - то же, при наличии локальных уровней в барьере. Электронные переходы: 1 - сквозное туннелирование, 2 - тепловая эмиссия, 3', 3'' - ступенчатое туннелирование.

области вблизи границы раздела, весьма реально. Тогда наряду с туннелированием в единичном акте через всю ширину барьера (переход I, рис. 1) необходимо учитывать и туннельные переходы на локальные уровни и между уровнями в барьере (элементарные переходы в горизонтальном направлении на зонной схеме). Поступление таким путем избыточных носителей на локальные уровни в барьере должно сопровождаться тепловыми перебросами носителей между уровнями в вертикальном направлении.

В результате различных последовательностей элементарных переходов указанных двух типов могут реализоваться различные траектории туннелирования сквозь "рыхлый" барьер (переходы 3', 3'' на рис. 1в).

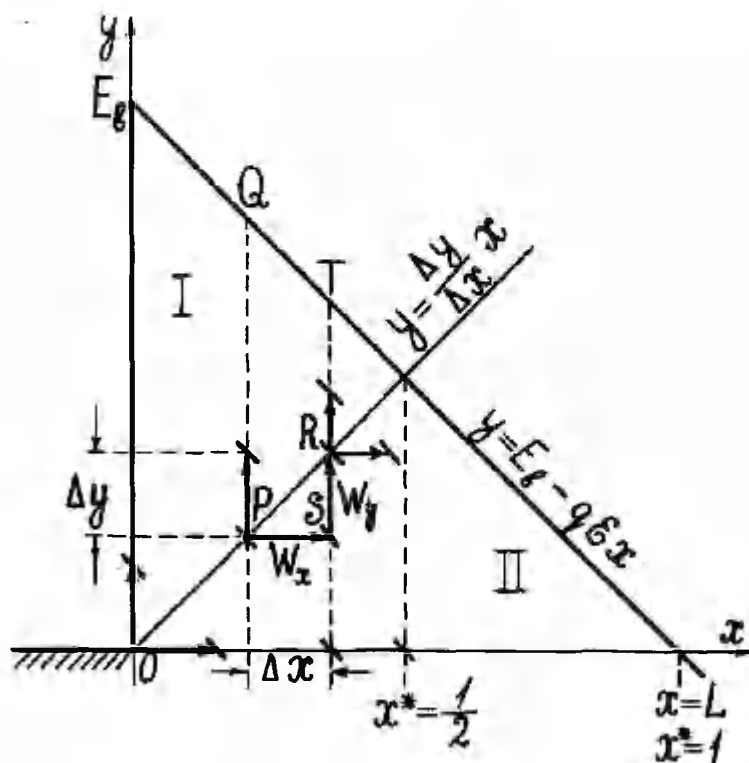


Рис. 2. Схема барьера с многоступенчатым туннелированием по локальным уровням

Учет детального строения подобного барьера затруднителен как из-за большого количества параметров, требуемых для характеристики распределения локальных уровней в барьере, так и из-за недостатка сведений о реальном строении гетеропереходов, включающих интродуцированный полупроводник. Поэтому здесь рассматривается модель (рис. 2) с постоянной плотностью распределения локальных уровней ρ_t как по координате, так и по энергии

$$\rho_t \sim \frac{1}{\Delta x \Delta y}, \quad (\Delta x, \Delta y = \text{const.}), \quad (1)$$

где Δx - расстояние между центрами захвата,
 Δy - минимальный энергетический интервал между локальными уровнями.

Изменение верхнего края барьера по x -координате считается линейным:

$$y = E_b - q \mathcal{E} x. \quad (2)$$

где E_b - высота барьера для туннелирования,
 \mathcal{E} - напряженность поля в барьере,
 q - элементарный заряд.

Соотношение (2) означает пренебрежение пространственным зарядом в барьере. При достаточно больших обратных смещениях такое приближение является вполне приемлемым [5].

Концентрации носителей N на близлежащих уровнях захвата внутри барьера (в расчете на единицу площади поперечного сечения), например, в точках P и R на рис. 2, можно при стационарном потоке через барьер связать соотношением

$$N(x + \Delta x, y + \Delta y) = N(x, y) W_x W_y, \quad (3)$$

где W_x и W_y - вероятности элементарных горизонтальных и вертикальных переходов.

Для W_x имеем согласно обычно применяемому ВКБ-приближению [6, 7] для трапецевидного барьера ($PQTS$ на рис. 2)

$$W_x = \exp(-M\sqrt{E_b - qEx - y} \Delta x), (M = \frac{2\sqrt{2}}{\hbar} m), \quad (4)$$

где m - масса туннелирующего носителя (электрона),
 \hbar - постоянная Планка.

Для вертикального (теплового) перехода естественно принять

$$W_y = \exp\left(-\frac{\Delta y}{kT}\right), \quad (5)$$

где T - абсолютная температура,
 k - постоянная Больцмана.

При допущениях $\Delta x \ll L$ и $\Delta y \ll E_b$ можно воспользоваться разложением функции $N(x, y)$ в ряд Маклорена:

$$N(x + \Delta x, y + \Delta y) = N(x, y) + \frac{\partial N}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial N}{\partial y} \Delta y. \quad (6)$$

Сопоставляя (3) и (6) получим дифференциальное уравнение для концентрации носителей внутри барьера при стационарном потоке как функции двух переменных

$$\frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial N(x, y)}{\partial y} \Delta y = -N(x, y)(1 - W_x W_y). \quad (7)$$

Линейное дифференциальное уравнение в частных производных (7) имеет характеристическую систему (8) в виде:

$$\frac{dx}{\Delta x} = \frac{dy}{\Delta y} = -\frac{dN(x, y)}{N(1 - W_x W_y)}. \quad (8)$$

Для решения уравнений (8) требуется знать $\Delta x, \Delta y, W_x$ и W_y как функции координат и энергии. В данном случае эти величины заданы условиями (1), (4) и (5).

Первый интеграл системы (8) имеет вид:

$$\ln \frac{N(x, y)}{N(0, y)} = -\frac{x}{\Delta x} + \frac{2 \exp\left(-\frac{\Delta y}{kT}\right)}{M^2 q \mathcal{E}(\Delta x)} \left[\left((1 + M \Delta x \sqrt{E_b - q \mathcal{E} x - y}) x \right. \right. \\ \left. \left. \times \exp(-M \Delta x \sqrt{E_b - q \mathcal{E} x - y}) - (1 + M \Delta x \sqrt{E_b - y}) \exp(-M \Delta x \sqrt{E_b - y}) \right) \right] (9)$$

Вместо непосредственного анализа решения (9) выясним сначала его общий характер при переходе к пределу $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$. Тогда выражение (9) приводится к более простому виду

$$N(x, y) = N(0, y) \exp \left\{ -\frac{2}{3} \mathcal{E} \left[(1 - y^*)^{\frac{3}{2}} - (1 - x^* - y^*)^{\frac{3}{2}} \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь введены безразмерные переменные

$$x^* = \frac{q \mathcal{E} x}{E_b}, \quad (11)$$

$$y^* = \frac{y}{E_b}. \quad (11б)$$

Вводим в качестве параметров безразмерную напряженность поля \mathcal{E} и температуру θ следующими соотношениями:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}, \quad (12a)$$

$$\text{где} \quad \mathcal{E}_0 = \frac{M E_b}{q} \quad (12б)$$

$$\text{и} \quad \theta = \frac{kT}{E_b}. \quad (12в)$$

Второй интеграл системы (8) имеет вид

$$y(0) = y - \frac{\Delta y}{\Delta x} x, \quad (13a)$$

или, что эквивалентно,

$$x(0) = x - \frac{\Delta x}{\Delta y} y, \quad (13б)$$

где $y(0)$ — значения y при $x = 0$,

$x(0)$ — значения x при $y = 0$.

Условие горизонтального туннелирования, как видно из рис. 2, выполняется при

$$\Delta y = q \varepsilon \Delta x, \quad (14)$$

что позволяет исключить величины Δx и Δy также из решений (13а, б).

Решение (13) определяет характеристики уравнения (7) в виде семейства параллельных прямых. Характеристика ρR , проходящая через начало координат ($x(0) = 0$, $y(0) = 0$) (рис. 2), разделяет барьер на области I и II.

Принимаем следующие краевые условия:

$$N(0, y) = N_0 \exp \left[-\frac{y(0)}{kT} \right] \quad (14a)$$

для области I и

$$N(x, 0) = N_0 \exp \left[-M \sqrt{E_b} x(0) \right] \quad (14б)$$

для области II (N_0 — концентрация носителей в начале координат). Иными словами, предполагается чисто тепловое распределение носителей по локальным (поверхностным) уровням на границе раздела фаз (при $x = 0$) и "туннельное" распределение по локальным уровням вглубь барьера при $y = 0$.

Подстановкой (13а) или (13б) в (14а) или (14б) (для областей I или II соответственно) и, далее, полученных для $N(0, y)$ или $N(x, 0)$ соотношений, в выражение (10) получим для концентрации носителей внутри барьера полное решение в

виде функции от x^* и y^* . Интегрирование полного решения вдоль верхней границы барьера (\mathcal{L}) (отрезок прямой QT от точки $(0, E_0)$ до точки $(L, 0)$) дает полную концентрацию носителей, прошедших через барьер и связанную с ней вероятность проникновения через барьер p :

$$p = \frac{1}{N_0} \int_0^L N(x^*, y^*) d\mathcal{L}. \quad (15)$$

Выполнив вышеописанные элементарные подстановки, имеем окончательно:

$$p = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{1}{\theta}\right) \int_0^{\frac{1}{2}} \exp\left[2z\left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{3} \frac{\sqrt{z}}{3}\right)\right] dz + \\ + \sqrt{2} \exp\left(\frac{1}{3}\right) \int_{\frac{1}{2}}^1 \exp\left[-\frac{2z}{3}\left(1 + \frac{\sqrt{z}}{3}\right)\right] dz.$$

Примеры зависимости вероятности проникновения через барьер от напряженности поля и температуры, вычисленные на ЭЦМ "Электроника - С 50", приведены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 представлена зависимость вероятности проникновения p от напряженности поля \mathcal{E} в координатах $\lg p \div \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}$. Видно, что вероятность проникновения по модели многоступенчатого туннелирования (линии 1-7) существенно больше, чем вероятность сквозного туннелирования при тех же условиях, которая в принятых координатах изображается прямой линией 8. Вероятность многоступенчатого туннелирования при низких температурах (и высоких напряженностях поля) также описывается прямыми линиями. При высоких температурах (и низких напряженностях поля) рост p с увеличением \mathcal{E} замедляется.

На рис. 4 приведена зависимость p от величины безразмерной температуры θ . Как и следовало полагать, вероятность многоступенчатого туннелирования растет с температурой особенно быстро при низких напряженностях поля.

Реализация в гетеропереходах, образованных узкозонным и широкозонным полупроводниками, туннельного просачивания носителей под совместным воздействием тепла и электрического поля по предложенной схеме остается, конечно, проблематичной. Поэтому пока нецелесообразна дальнейшая детализация модели, возможная в различных направлениях. Отметим здесь лишь

некоторые качественные черты полученных по рассмотренной модели характеристик, имеющие аналогию с характеристиками предпробойной электролюминесценции (ЭЛ) широкозонных полупроводников.

Так, например, зависимость яркости $V_{эл}$ от приложенного напряжения U как для поликристаллических электролюминофоров [5], так и для монокристаллических гетеропереходов Cu_2S-ZnS [9] имеет вид

$$V \sim \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{U}}\right), \quad (17)$$

где параметр b почти не зависит от температуры при низких ее значениях, а при температурах выше комнатной b уменьшается [4]. При выполнении обычного предположения $\varepsilon \sim \sqrt{U}$ зависимость (17) является типичной для туннельного механизма и изображается в координатах, примененных на рис. 3, прямыми линиями. Как мы видели, при высоких напряжениях (и низких температурах) механизм многоступенчатого туннелирования дает такую же зависимость. При достаточно низких приложенных напряжениях зависимость V от U становится более слабой [10]. Из рис. 3 видно, что именно такое поведение характерно и зависимости вероятности многоступенчатого туннелирования от напряженности поля. Отсутствие порогового напряжения возникновения предпробойной ЭЛ, отмеченное уже в работе [11], также является естественным свойством механизма многоступенчатого туннелирования.

Рост $V_{эл}$ с температурой в интервале от азотной до комнатной (см., например, [12, 13]) также сходен с зависимостью p от температуры (рис. 4). Большое разнообразие в детальном ходе $V_{эл}$ для различных образцов [13] можно связать с различиями в системе локальных уровней в барьере.

Наиболее существенно, на наш взгляд, то, что предлагаемая модель обеспечивает туннельные токи реально наблюдаемой величины без допущения существенной концентрации поля в кристалле (сильного локального увеличения напряженности приложенного поля по сравнению с ее средним значением), необходимой для сквозного туннелирования эквивалентной эффективности.

Таким образом, оказывается, что предлагаемая модель многоступенчатого туннелирования даже в своем простейшем виде (имеется по существу только один параметр E_b) правильно ото-

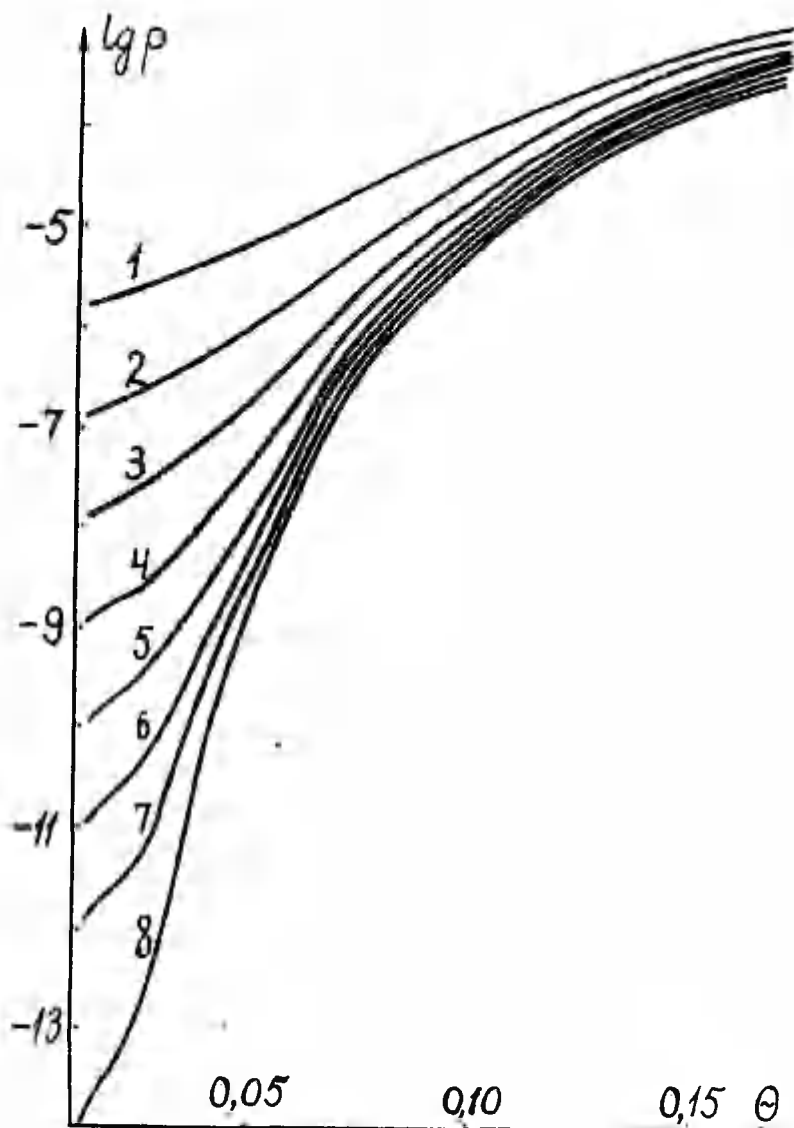


Рис. 3. Зависимость вероятности многоступенчатого туннелирования от напряженности поля \mathcal{E} в барьере при различных значениях безразмерной температуры
 1 - $\bar{\theta} = 0,2$; 2 - $\bar{\theta} = 0,125$; 3 - $\bar{\theta} = 0,067$;
 4 - $\bar{\theta} = 0,05$; 5 - $\bar{\theta} = 0,04$; 6 - $\bar{\theta} = 0,025$;
 7 - $\bar{\theta} = 0,13$; 8 - вероятность сквозного туннелирования.

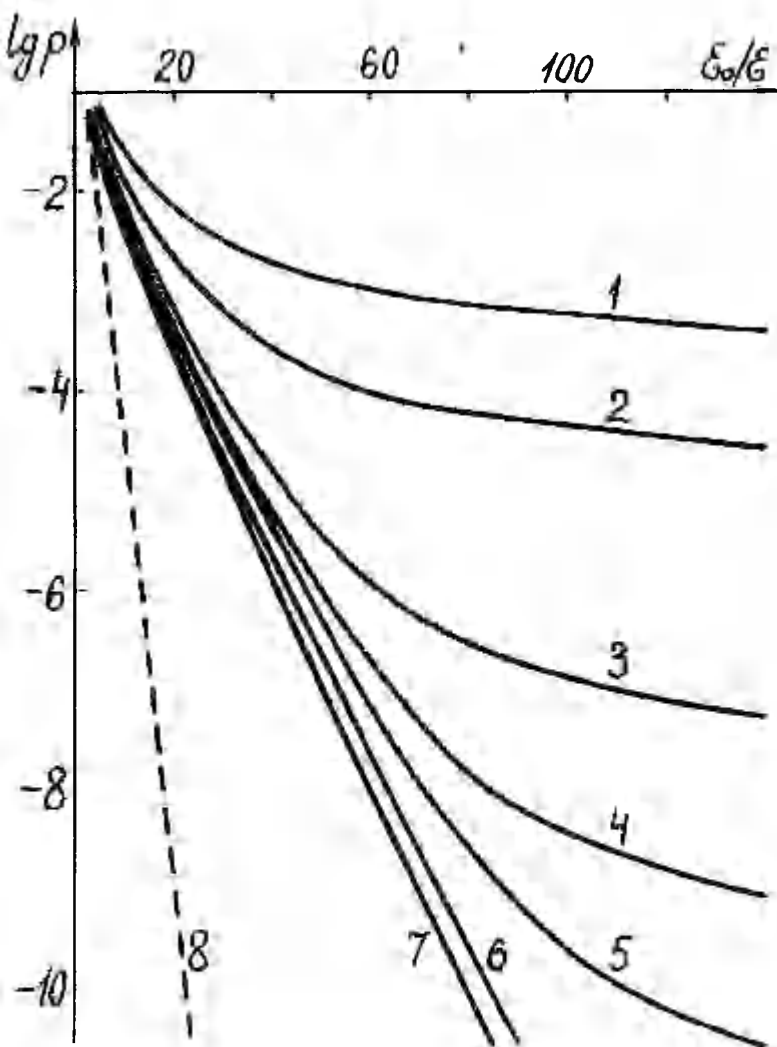


Рис. 4. Зависимость вероятности многоступенчатого туннелирования от температуры при различных значениях напряженности поля:

1 - $\epsilon = 0,025 \epsilon_0$, 2 - $\epsilon = 0,02 \epsilon_0$, 3 - $\epsilon = 0,017 \epsilon_0$,
 4 - $\epsilon = 0,014 \epsilon_0$, 5 - $\epsilon = 0,0125 \epsilon_0$, 6 - $\epsilon = 0,011 \epsilon_0$,
 7 - $\epsilon = 0,01 \epsilon_0$, 8 - $\epsilon = 0,008 \epsilon_0$.

обрабатывает ряд особенностей характеристик предпробойной ЭД. Это не удивительно, если вспомнить, что классические представления о механизме предпробойной ЭД базируются на идее совместного действия тепла и поля. Так, например, в упомянутых работах [4, 5, 9, 10, 13] рассмотрен механизм сквозного туннелирования с участием фононов решетки. Нам представляется, что ряд явлений в гетеропереходах, образованных узкозонными и широкозонными полупроводниками, может быть объяснен действием механизма многоступенчатого туннелирования с участием локальных уровней в барьере.

Автор глубоко благодарен А.С. Левину за выполнение численных расчетов.

Литература

1. Advani G.T., Gottling J.G., Osman M.S. Proc. IRE, 50, 1530, 1962.
2. Riben A.R., Feucht D.L. Int. Journ. Electron., 20, 583, 1966.
3. Riben A.R., Feucht D.L. Solid-State Electron., 9, 1055, 1966.
4. Георгобзани А.Н., Фок М.В. Опт. и спектр., 10, 188, 1961.
5. Георгобзани А.Н. Труды ФИАН СССР, 23, 3, 1963.
6. Бом Д., "Квантовая теория", гл. 12, М., Гос. издат. физ.-мат. лит., 1961.
7. Туннельные явления в твердых телах. Под ред. Э. Бурштейна и С. Лундквиста. М., "Мир", 1973, гл. 2.
8. Смирнов В.И. "Курс высшей математики", т. 2, п. 21, М., ГИТТЛ, 1957.
9. Георгобзани А.Н., Стеблин В.И. ФТП, 1, 934, 956, 1967.
10. Георгобзани А.Н., и др. Опт. и спектр., 18, 347, 1965.
11. Thornton W.A. Phys. Rev., 116, 893, 1959.
12. Haake G.H. J. Electrochem. Soc., 104, 291, 1957.
13. Чукова Ю.П. Труды ФИАН СССР, 50, 94, 1970.

MULTI-STEP TUNNELING IN WIDE BARRIERS

E. Talviste

S u m m a r y

A model for tunneling of the charge carriers through the wide potential barrier containing a great number of local energy levels uniformly distributed over the energy scale and coordinate (figs. 1 and 2) is considered. The steady-state distribution of the charge carriers in the barrier arises from the transitions of the carriers between local levels due to tunneling and thermal excitation according to the formulae (4) and (5). The probability of the barrier penetration is given by the formula (6).

The calculated dependences of the tunneling probability on the applied field strength and on the temperature are represented in Figs. 3 and 4. The theoretical characteristics agree satisfactorily with the experimental ones for the pre-breakdown electroluminescence of the wide-gap materials.

СТРУКТУРА ПРИКОНТАКТНОЙ ОБЛАСТИ $Ni-Si$

Б.Л. Мейлер, А.А. Рейкохольм

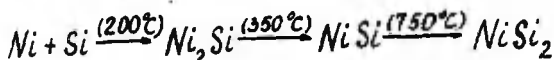
Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована зависимость структуры переходного слоя между кремниевой эпитаксиальной пленкой и никелевым контактом, полученным химическим осаждением, от режима никелирования и термообработок.

Показано, что при температурах выжигания выше $750^{\circ}C$ на границе $Ni-Si$ образуются эпитаксиально растущие частицы $NiSi_2$. Предложен режим, обеспечивающий получение качественного омического контакта к эпитаксиальным пленкам кремния.

Никель широко применяется для создания омических контактов в технологии силовых полупроводниковых приборов [1]. Однако при диффузионной технологии их создания подконтактные области либо шлифовались, либо матировались.

Разработка новой, эпитаксиальной технологии требует получения омических контактов к полированной поверхности эпитаксиального слоя. При этом механическая обработка эпитаксиального слоя и высокотемпературные обработки нежелательны, так как приводят к ухудшению электрофизических параметров прибора.

В работе [2] предложен метод создания омических контактов путем химического никелирования и последующего выжигания при сравнительно низких температурах, однако процессы, происходящие при выжигании на границе $Ni-Si$ не рассмотрены. Согласно [3], в системе $Ni-Si$ имеется целый ряд переходных фаз, стабильных при различных температурах. Более новые данные [4] говорят о том, что на границе раздела $Ni-Si$ в интервале $200-800^{\circ}C$ образуется 3 сплава:



(В скобках указаны температуры перехода).

Силициды никеля имеют металлическую проводимость [5] и поэтому создание однородного переходного слоя не должно ухудшать электрические характеристики контакта. С другой стороны, такой переходный "промежуточный" слой должен существенно увеличить адгезию к полированной поверхности.

Таким образом, исследование структуры переходного слоя $Ni-Si$ представляет несомненный практический и теоретический интерес, однако непосредственных исследований образования и структуры переходного слоя $Ni-Si$ проведено не было и используемые в настоящее время режимы контактирования выбраны эмпирически.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны эпитаксиальные пленки кремния, легированные бором до $3 \div 5 \cdot 10^{19}$ ат/см³ и выращенные на плоскости (111) кремния методом восстановления $SiCl_4$ водородом. Никелирование проводилось химическим путем из разработанного нами щелочного раствора при температуре 95°C в течение 1 мин. За это время вырастает очень тонкий слой (обычно очень неоднородный по площади) поликристаллического никеля.

После высушивания никель вкигался в вакуумной печи при температурах 650–825°C в течение 20–60 мин. Нагрев и охлаждение структур проводилось медленно, в течение примерно 100 мин. При повторном никелировании вырастал сплошной слой поликристаллического никеля толщиной 0,2–0,3 мкм. Режимы осаждения и вкигания оставались теми же. Третий слой Ni осаждался при температуре 90°C в течение 8 мин. Толщина слоя составляла 2–3 мкм. После третьего никелирования термообработка проводилась в термостате при $T = 250-300^\circ C$ в течение 1 часа.

Для исследования слой никеля травивали кипячением в царской водке, затем из образца вырезались квадратики 3х3 мм, которые приклеивались исследуемой стороной к фторопластовой подложке и утонялись с обратной стороны в смеси $HF:1 HNO_3:1 CH_3COOH$ до образования сквозного отверстия. После тщательной промывки образцы исследовались на просвет на электронном микроскопе УЭМБ-100К при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты эксперимента

I. Зависимость от температуры вжигания

Зависимость структуры приконтактной области исследовалась в интервале температур 650–825°C. При $T = 650^\circ\text{C}$ после травли никеля на поверхности кремния остается рельеф в виде углублений размерами около 1 мкм (рис. 1а). Следы новой

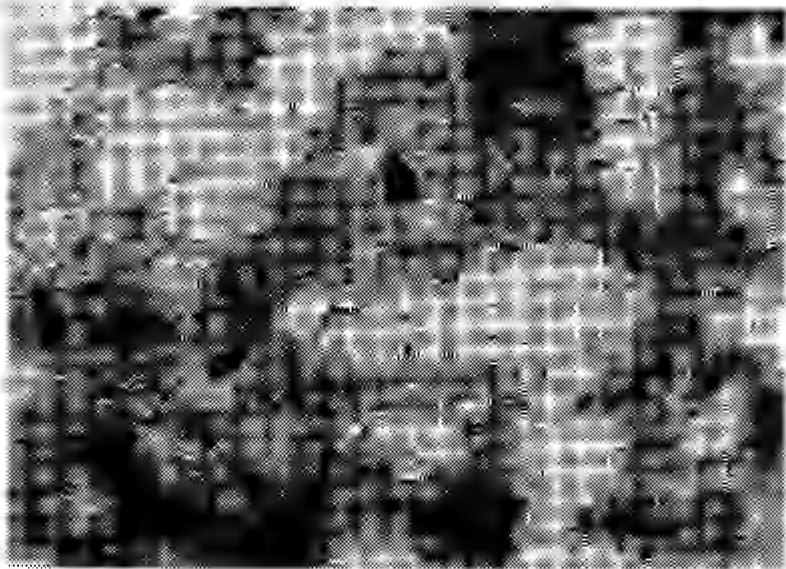


Рис. 1а. Зависимость структуры приконтактной области от температуры вжигания 650°C

фазы и другие дефекты не обнаруживаются. При этой температуре, вероятно, происходит некоторое взаиморастворение Ni и Si в результате чего рельеф поверхности Si повторяет рельеф слоя никеля.

При $T = 720^\circ\text{C}$ внутри и на границах отпечатков зерен появляются, вероятно, зародыши новой фазы (рис. 1б). При $T = 750^\circ\text{C}$ на поверхности кремния присутствуют два вида выделений: а) частицы темного контраста и неправильной формы, вокруг которых иногда наблюдаются поля напряжений и радиально расходящиеся дислокации и б) гексагональные или треугольные

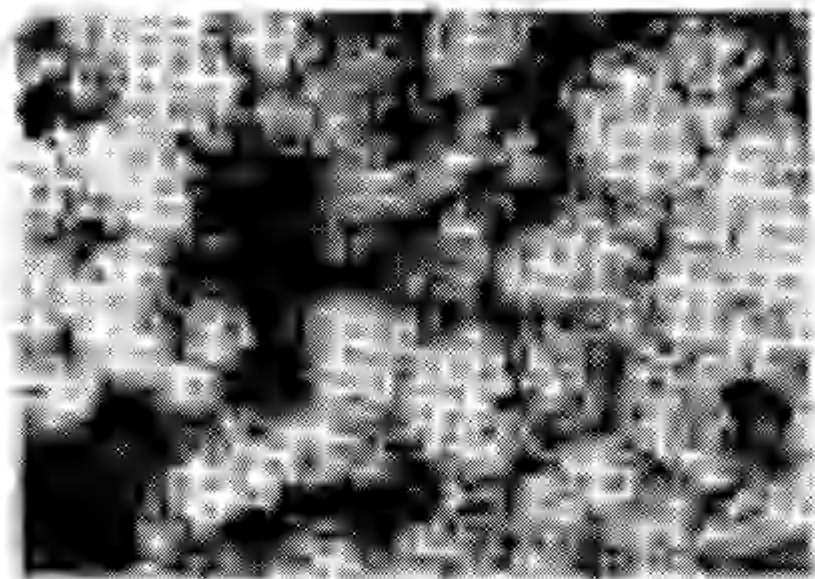


Рис. 1б. Зависимость структуры приконтактной области от температуры вжигания 720°C

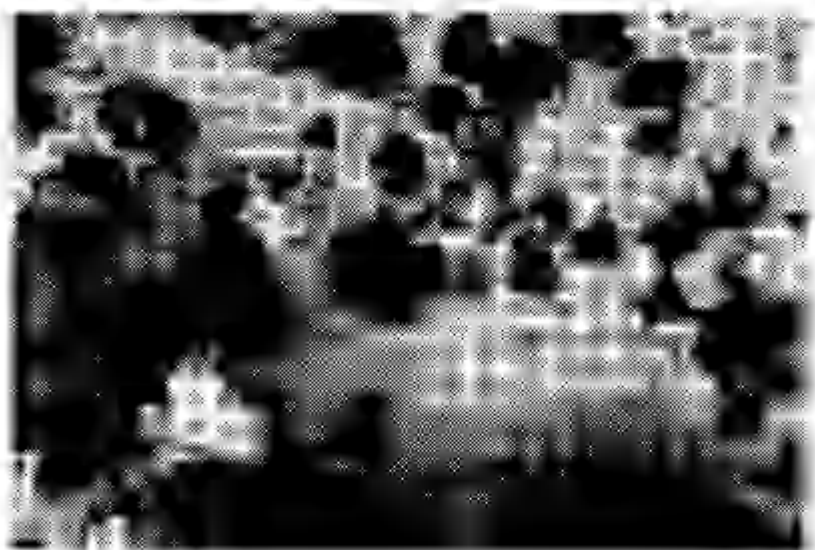


Рис. 1в. Зависимость структуры приконтактной области от температуры вжигания 750°C

с усеченными вершинами пластинки, внутри которых обычно наблюдаются дислокации. Стороны этих пластин приблизительно совпадают с направлениями $\langle 110 \rangle$ кремния (рис. 1в). Эти выделения встречаются только в отдельных местах.

При температурах 790°C и, особенно, 825°C наблюдаются преимущественно выделения в виде треугольных или гексагональных пластин, иногда сросшихся вместе (рис. 1г). Размер



Рис. 1г. Зависимость структуры приконтактной области от температуры вжигания 825°C

отдельных выделений, как правило, 0,5–1 мкм, стороны всегда ориентированы по $\langle 110 \rangle$ кремния. Плотность выделений около 10^8 см^{-2} . Плотность и размеры выделений мало зависят от температуры вжигания. При электронографических исследованиях образцов не было обнаружено рефлексов ни от выделений, ни от никеля. Необходимо отметить, что электронно-микроскопические препараты после протравливания очень сильно изгибались в сторону никелевой пленки, что указывает на наличие сильных внутренних напряжений. Особенно сильно изгибались образцы, подвергавшиеся вжиганию при $T = 790\text{--}825^\circ\text{C}$.

Измерения контактного сопротивления показали, что вжига-

вне при 650°C дает несмешанный контакт. Контакт, полученный выжиганием при 720°C , имел сопротивление $1-10 \cdot 10^{-5}$ омсм², а при 790°C — $0,3-2 \cdot 10^{-5}$ омсм². Таким образом, с ростом температуры выжигания величина контактного сопротивления падает.

2. Зависимость от времени выжигания

Зависимость структуры переходного слоя *Ni-Si* исследовалась при $T = 790^{\circ}\text{C}$ в пределах от 30 до 60 мин. Переходной слой весьма неоднороден по своей структуре, однако можно отметить следующие тенденции.

При 30-минутном отжиге образуются преимущественно неправильной формы каплеобразные участки, непрозрачные для электронов. Треугольные и гексагональные пластины очень редки и их размер $4-5000 \text{ \AA}$ (рис. 2а). С ростом времени отжига

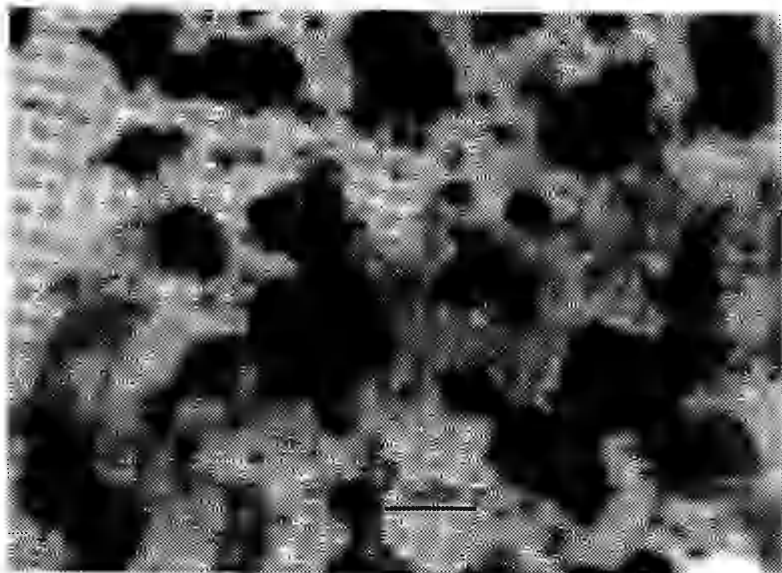


Рис. 2а. Зависимость структуры приконтактной области от времени выжигания. Температура выжигания 790°C . 30 мин.

вокруг капель образуются выделения, обычно в виде гексагональных пластинок, внутри которых видны дислокации (рис. 2б).

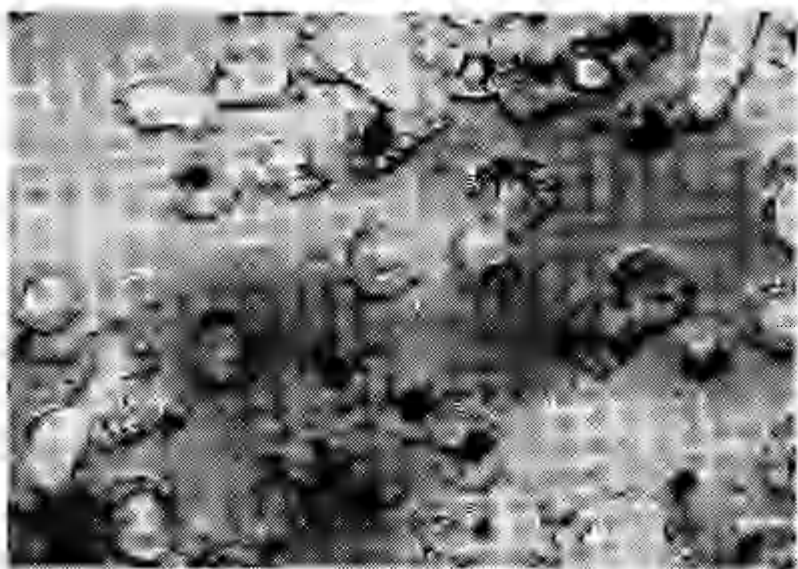


Рис. 2б. Зависимость структуры приконтактной области от времени вжигания. Температура вжигания 790°C . 40 мин.

При отжиге в течение 60 мин капель существенно меньше, наблюдаются преимущественно гексагональные и усеченные треугольные пластинки, иногда сросшиеся (рис. 2 в).

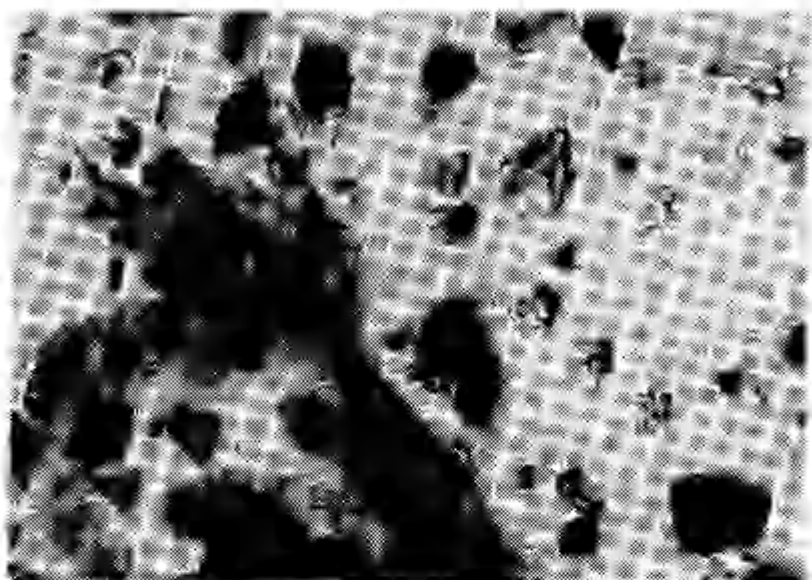


Рис. 2в. Зависимость структуры приконтактной области от времени выжигания. Температура выжигания 790°C . 60 мин.

Внутри них всегда наблюдается густая сетка дислокаций (рис. 2б). Плотность и размеры выделений с ростом времени выжигания меняются слабо.

3. Зависимость от количества выжиганий

Однократное выжигание никеля при $T = 790^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин. приводит к образованию каплеобразных островков никеля, окруженных растущим выделением. Так как никель в процессе препарирования вытравлен, на его месте остались только углубления. Выделения преимущественно гексагональные, со сторонами по $\langle 110 \rangle$ кремния. На них радиально расходящиеся от центра дислокации (рис. 3а). После вторичного никелирования и выжигания количество каплеобразных частиц резко уменьшается, но возрастает число ограниченных гексагональных выделений. Малые выделения свободны от дислокаций, тогда как на больших частицах они обычно наблюдаются. Кроме того, на



Рис. 35. Зависимость структуры контактной области от количества циклов никелирования и вжатия. $T = 730^{\circ}\text{C}$, 40 мин.; однократное вжатие



Рис. 36. Зависимость структуры приконтактной области от количества циклов никелирования и вжатия. $T = 790^{\circ}\text{C}$, 40 мин., двукратное вжатие

поверхности многих выделений образуются капли, которые не растворяются в царской водке, и, следовательно, не являются металлическим никелем (рис. 3б). Встречаются также области значительных размеров, в которых отдельных выделений не наблюдается, но которые имеют повышенное поглощение электронов, сравнимое с поглощением на выделениях. Вероятнее всего, что это области сросшихся выделений либо области с повышенным содержанием никеля.

Трехкратное никелирование приводит к образованию сплошной малопрозрачной для электронов пленки с отдельными, более высокими каплями (рис. 3в).

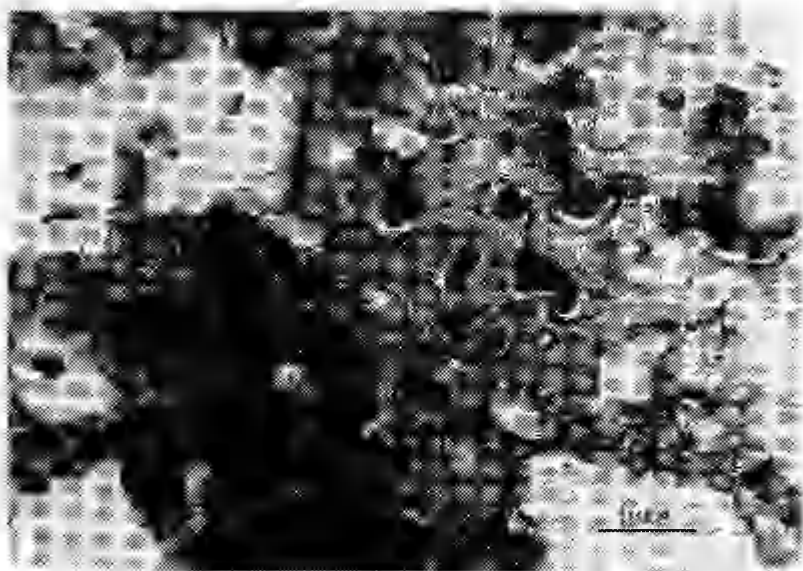


Рис. 3в. Зависимость структуры приконтактной области от количества циклов никелирования и вжигания. $T = 790^{\circ}\text{C}$, 40 мин., трехкратное вжигание

Обсуждение результатов

Проведенное исследование показывает, что на границе раздела Ni/Si существует переходной слой, структура и свойства которого зависят от температуры и, в меньшей степени, от времени вжигания и от количества циклов никелирования и вжигания.

Отсутствие на электронограммах рефлексов от второй фазы, эпитаксиальная ориентация выделений, а также наличие внутри выделяющейся фазы дислокаций (видимо, несоответствия) говорит о том, что выделяющаяся фаза изоморфна кремнию и имеет очень близкую постоянную решетки. Аналогичную картину выделений наблюдали Пикер и Добсон [6] при распаде твердого раствора никеля и кремния. Они установили, что выделяется фаза, имеющая кубическую структуру с решеткой $\text{CaF}_2(\text{Ce})$ и постоянной решетки $a = 5,406 \text{ \AA}$, что очень близко к постоянной решетки кремния ($a = 5,4307 \text{ \AA}$). Температура образования выделений (750°C), полученная нами, совпадает с температурой перехода $\text{NiSi} - \text{NiSi}_2$ полученной в работе [4]. Таким образом, можно утверждать, что при вжигании никеля при $T = 750^\circ\text{C}$ на границе Ni-Si образуется промежуточная фаза NiSi_2 . Рост фазы NiSi_2 происходит, по-видимому, следующим образом.

Известно, что коэффициент диффузии Ni в кремнии очень высок и при температуре вжигания за счет твердотельной диффузии будет происходить насыщение приповерхностного слоя кремния никелем. Ввиду неоднородности никелевой пленки и возможного ее разрыва по границам зерен за счет разницы коэффициентов термического расширения Ni и Si особенно интенсивно насыщенные никелем, будет происходить в локальных участках, соизмеримых по размерам и плотности с зернами никелевой пленки. При достаточной температуре вжигания происходит расплавление этого тонкого приповерхностного слоя, который собирается в капельки, и из них растёт уже новая фаза NiSi_2 . При значительном избытке Ni и недостаточном времени отжига в центре растущего выделения NiSi_2 остается капля расплава, обогащенная Ni . Многократное никелирование, либо удлинение времени вжигания приводит к росту и, в конце концов, слиянию отдельных островков NiSi_2 в сплошную пленку. Этому способствует также насыщение никелем и поверхности кремния между островками.

Таким образом, при химическом никелировании и последующем вжигании при температурах, способствующих образованию NiSi_2 контакт между никелем и кремнием осуществляется через промежуточную фазу, обеспечивающую между ними хорошую механическую и электрическую связь.

Для получения качественного контакта к полированной поверхности можно рекомендовать химическое никелирование с последующим вжиганием никеля в вакууме при $T = 790-800^\circ\text{C}$ в течение 40-60 мин.

Литература

1. Колупный М., Кудлак Я., Микунек Я. Технология серийного производства транзисторов и полупроводниковых диодов. М., 1968.
2. Sullivan M.V., Bigler G.H. Electrochem. J. Soc, 104, № 4, 1957.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов, М., Металлургиздат, 1962.
4. Tu K.H., Alessandrini E.I., Oha W.K., Krutule M., Meier J.W. Proc. 6th Int. Vecon Congr., Kyoto, 1974, Tokio, 1974, p. 669.
5. Кондратов Н.М., Рогова М.В., Сотникова М.Н., Шумилина Н.А., Ковалев М.Т. Электронная техника, сер. 6. Материалы, № 3, 66, 1973.
6. Picker G., Dohsen P.S. Cryst. lattice Defects, 3, № 4, 219, 1972.

THE STRUCTURE OF Ni-Si CONTACT INTERFACE

¹³
B. Neiler, A. Reinhold

S u m m a r y

The formation and structure of interface region of epitaxial silicon film with chemically deposited and thermally treated Ni contact has been studied by transmission electron microscopy.

The formation kinetics and morphology of Ni-Si interface depending on thermal treatment temperature, time and a number of cycles of "plating-thermal treatment" were examined.

It is found that thermal treatment at the temperature above 750 °C leads to the formation of epitaxially growing NiSi_2 particles on the Ni-Si interface. A method to produce a high-quality ohmic contact with chemical nickel plating to epitaxial silicon films is described.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ *CdS-CdTe* ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Р. Бьюб, В. Васильченко, А. Фаренбрук
Тартуский госуниверситет
Станфордский университет (США)

В работе описываются свойства пленки *CdTe*, выращенной на монокристалле *CdS* методом близкого переноса. Указывается на возможность применения полученных гетеропереходов для преобразования солнечной энергии.

Разработка высокоэффективных преобразователей солнечной энергии в электрическую является безусловно важной задачей, решение которой может способствовать созданию практически неисчерпаемых источников энергии. Весьма перспективными в этом плане являются полупроводниковые преобразователи, представляющие собой *p-n* переходы (гомо- или гетеро-), в которых происходит генерация электронно-дырочных пар под действием солнечного излучения с последующим разделением их на барьеры.

Применение для этой цели гетеропереходов имеет ряд преимуществ по сравнению с гомопереходами. Полупроводниковые пары, применяемые для создания гетеропереходов, должны удовлетворять следующим условиям.

Одно из веществ должно иметь ширину запрещенной зоны около 1,4 эВ; запрещенная зона другого вещества должна быть значительно шире с тем, чтобы обеспечить доступ света к переходу (т.е. выполнять функции "окна"). Кроме того, они должны иметь приблизительно одинаковые постоянные решетки с целью уменьшения плотности поверхностных состояний (возможные центры рекомбинации), а также с целью получения эпитаксиальных слоев.

Гетеропереходы на базе *CdS-CdTe* (впервые изученные в работе [1]) практически удовлетворяют перечисленным выше требованиям. Нами изучались переходы, полученные наращиванием пленки *CdTe* на монокристалл *CdS* методом близкого пере-

носа ("сэндвич" метод) [2, 3]. Схема установки изображена на рис. 1. Монокристаллы CdS и $CdTe$ располагались парал-

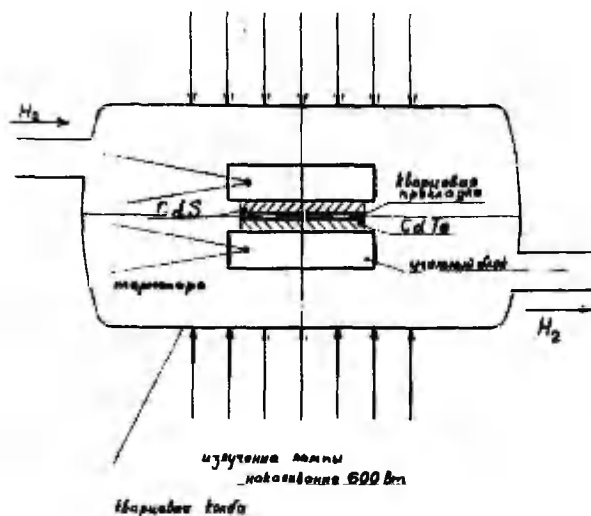


Рис. 1. Схема установки для выращивания тонких пленок методом близкого переноса.

лельно друг другу с промежутком 0,3–0,5 мм между ними. Оба монокристалла находились в контакте с угольными блоками, которые нагревались излучением электрических ламп мощностью до 600 Ватт. Все устройство (кроме ламп) помещалось в кварцевую колбу, через которую пропусклся предварительно очищенный водород со скоростью $\approx 50 \text{ см}^3/\text{мин.}$ при атмосферном давлении. Температура каждого угольного блока измерялась независимо термопарами.

Монокристаллы CdS , используемые в данной работе, имели проводимость n типа и удельное сопротивление от 0,012 до 80 Ом·см, обусловленное избытком Cd . Кристаллы $CdTe$ имели проводимость p типа и удельное сопротивление порядка 4 Ом·см, обусловленное добавками Au и P .

Температура подложки (CdS) варьировалась в пределах от 400°C до 610°C, а температура источника ($CdTe$) — от 520°C до 720°C. Скорость роста пленки была в экспоненциальной зависимости от температуры источника с энергией активации 1,8 эВ. В частности, для температуры источника 720°C (температу-

ра подложки 610°C) скорость составляла 80–90 мкм/час.

Полученные пленки CdTe были поликристаллические, размер кристалликов которых зависел от температуры, ориентации и характера поверхности подложки (CdS). Обычно размер зерен изменялся от 1 мкм при температуре подложки 425°C до 40–50 мкм при температуре 610°C . Степень эпитаксии также зависела как от температуры, так и от ориентации подложки.

Наилучшая эпитаксиальная пленка была получена в случае, когда С-ось подложки (CdS) была перпендикулярна плоскости подложки. Ориентация кристалликов CdTe при этом предполагалась таким образом, что ось $[111]$ была также перпендикулярна плоскости подложки. С ростом температуры подложки степень ориентации микрокристалликов пленки также увеличивалась.

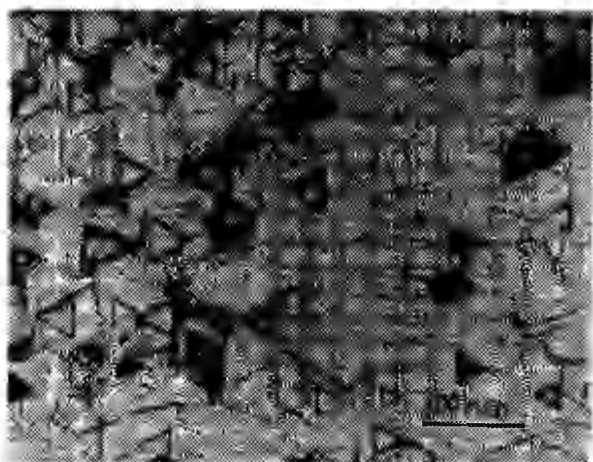


Рис. 2. Начальная стадия роста пленки CdTe на монокристалле CdS . $T_{\text{жот.}} - 680^{\circ}\text{C}$.

$T_{\text{подл.}} - 480^{\circ}\text{C}$, время выращивания - 4 мин.

На рис. 2 представлена поверхность монокристалла CdS с зародышевыми образованиями пленки CdTe (время выращивания - 4 мин.).

Пленка CdTe , выращенная на плавленом сапфире, была мелкокристаллическая (размер зерен - 2–3 мкм), зерна не имели никаких следов ориентации. Удельное сопротивление пленки составляло $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Данные по измерению термоэлектродвижущей силы показывают, что низкая проводимость пленки обуслов-

лена влиянием межзеренных контактных барьеров на подвижность носителей, которая изменялась в пределах от 10^3 до $1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек.}$ в интервале температур $270^\circ - 370^\circ\text{К}$ с энергией активации $0,61 \text{ эВ.}^1$ В случае эпитаксиальной пленки CdTe (на монокристалле CdS) проводимость ее была на три-четыре порядка выше, что подчеркивает важность получения эпитаксиальных пленок.

Значительное влияние на степень ориентации пленки оказывает предварительное термотравление подложки в атмосфере водорода. На рис. 3 представлены три образца, выращенные при

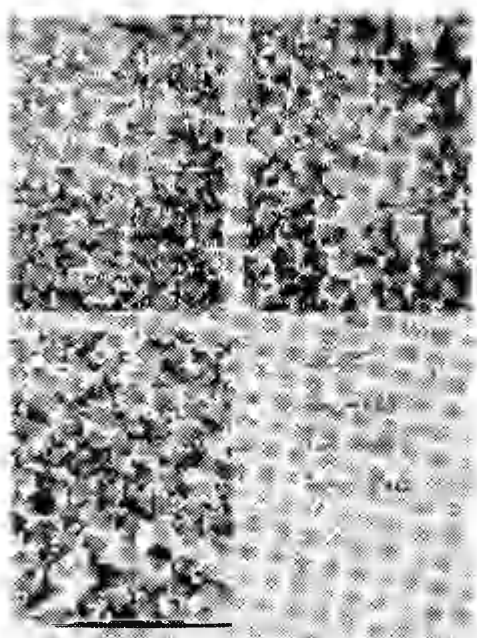


Рис. 3. Эксперимент, показывающий влияние предварительной термической обработки подложки (CdS) на качество пленки CdTe (время выращивания - 8 мин.).

различных условиях. При выращивании первого образца (рис. 3а) температура источника (CdTe) достигла рабочей температуры

¹ Измерения термоэдс были сделаны А.А. Вандер Пласом.

(680°) раньше, чем устанавливалась температура подложки (480°). Фактический рост пленки начался при более низкой температуре подложки. Этот образец имеет размер зерен 5+10 мкм без всякой ориентации.

При выращивании второго образца (рис. 3б) указанные температуры источника и подложки были достигнуты одновременно. Размер зерен увеличился до 20+40 мкм и есть следы эпитаксии.

В случае третьего образца (рис. 3в) подложка (CdS) предварительно была нагрета до температуры 750°, а затем через несколько минут охлаждена до 480°. Только после этого температура источника была поднята до 680°. Размер зерен у этого образца составлял 30+60 мкм, и они имели высокую степень ориентации.

Вольт-амперная характеристика полученных гетеропереходов (в случае использования в качестве подложки CdS с удельным сопротивлением 2,5 Ом·см) показывает квадратичную зависимость тока от приложенного напряжения, что является характерным для токов, ограниченных объемным зарядом. Это говорит о наличии высокоомного слоя (i -слоя) в районе перехода. Свойства этого слоя изучались электрическими и оптическими методами. Было установлено, что емкость перехода резко возрастала при освещении образца светом вблизи края собственного поглощения CdS , а на вольт-амперных характеристиках отражались эффекты оптического ослабления проводимости, характерные для CdS .

Это позволило сделать заключение о природе i -слоя. По видимому он обусловлен диффузией золота из $CdTe$ в CdS во время роста пленки. Применение высокопроводящего CdS в качестве подложки (0,01 Ом·см) почти устранило этот эффект. Емкость этих переходов мало зависела от длины волны внешней подсветки, показывая слабый пик возле края собственного поглощения $CdTe$. Это объясняется формированием i -слоя в $CdTe$ за счет диффузии Cd из CdS во время формирования пленки.

Омический контакт к пленке $CdTe$ был получен испарением Ni с последующим прогревом при температуре 300°С в течение 5 мин. в атмосфере H_2 .

Полученные гетеропереходы предполагалось использовать для разработки солнечных элементов. На различных образцах были получены следующие лучшие параметры. Напряжение холостого хода - 0,66 В, коэффициент заполнения - 54%, эффективность, измеренная на солнечном свете - 4%.

Оптимизация контактов и устранение i -слоев позволит рассчитывать на получение эффективности до 8%.

Поскольку рост пленок происходил при высокой температуре, можно надеяться, что они будут стабильны при температурах, близких к комнатным.

Литература

1. Bonnet D. and Rabinhorst H. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 129, 1972.
2. Nicoll F.H. J. Electrochem. Soc. 110, 1165, 1963.
3. Robinson F.H. RCA Rev. 24, 574 (1963).

ELABORATION AND USING OF CdS-CdTe HETEROJUNCTIONS FOR SOLAR ENERGY CONVERSION

R. Bube, V. Vasilchenko, A. Fahrenbruch

S u m m a r y

In order to develop efficient large-area cells for terrestrial applications it was investigated low-resistance and ohmic contacts to n-type CdS and p-type CdTe, deposited p-type CdTe films on n-type CdS by a close-spaced vapor-transport deposition method. Also were explored the properties of CdS-CdTe heterojunctions, which have produced photovoltaic efficiencies of over 4 percent and open-circuit voltage of 0,56 V for solar illumination, without optimization of resistivities, film thickness or grain size.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЯРКОСТИ $ZnS-Cu, Co$ ФОСФОРОВ

К.-С.К. Ребане, В.В. Соо

В данном сообщении показано, что кривые зависимости яркости $ZnS-Cu, Co$ от концентрации Co сильно зависят от температуры. При высоких температурах появляется при концентрации Co , примерно равной концентрации Cu сильное взаимодействие между ними, приводящее к усилению вероятности излучающих переходов.

Исследователи уже давно знают (см. [1]), что на кривых температурного тушения фосфоров ZnS может или не может появиться максимум. В работе [2] этот эффект связывается кинетикой бимолекулярного свечения, при этом утверждается, что такой максимум появляется только при возбуждении в полосе поглощения активатора.

Нами исследовались температурная и концентрационная зависимости фосфоров $ZnS-Cu, Co$ с целью установить взаимосвязь между концентрационным и температурным тушением. Для этого измерялись кривые температурного тушения пяти фосфоров $ZnS-Cu, Co$, содержащих одинаковую концентрацию Cu (10^{-4} г/г). Концентрация Co в этих фосфорах варьировалась от 10^{-6} г/г до 10^{-4} г/г. Для возбуждения использовали линию ртутной лампы $\lambda = 365$ нм. Изменение интенсивности измеряли в зеленой полосе излучения. Кривые температурного тушения приведены на рис. 1. На основании данных этого рисунка можно зафиксировать следующие закономерности: а) по мере увеличения концентрации Co область температурного тушения смещается к более низким температурам; б) с увеличением концентрации Co энергии активации температурного тушения уменьшаются; в) при концентрациях Co 10^{-5} г/г и $3 \cdot 10^{-5}$ г/г на кривых температурного тушения наблюдается максимум. Следует подчеркнуть, что закономерности а) и б) напоминают аналогичные закономерности в случае зависимости кривых температурного тушения от плотности возбуждения. На этих кривых с уменьшением плотно-

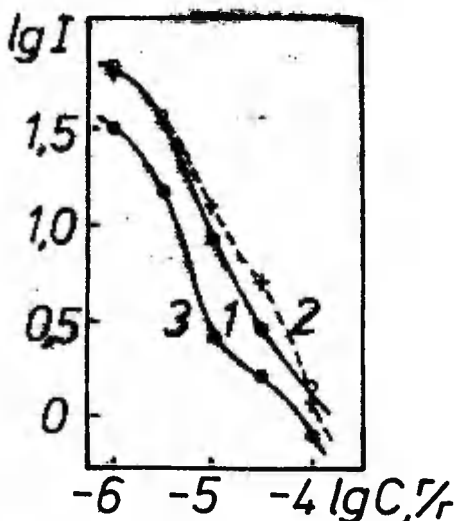


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения $ZnS-Cu,Co$ от концентрации Co при 295 К (1), 370 К (2) и 420 К (3).

сти возбуждения появляется сдвиг кривых температурного тушения в область более низких температур и уменьшение энергии активации температурного тушения. Эти эффекты исследовались нами в работах [3, 4].

Зависимости яркости свечения от концентрации Co приведены на рис. 2. Видно, что яркость свечения не уменьшается с концентрацией Co монотонно, а при концентрациях Co , сравнимых или несколько меньших, чем концентрация активатора, замечается замедление концентрационного тушения и появляется слабый максимум. Это особенно четко видно при температурах, при которых уже наблюдается температурное тушение свечения. Отметим, что аналогичные зависимости концентрационного тушения в случае $ZnS-Ar, Ni$ были получены в работе [5]. Таким образом, в случае $ZnS-Cu, Co$ эффект появления максимума на кривой температурного тушения связан с концентрационным взаимодействием активатора и тушителя, и обусловлен тем, что при определенных соотношениях концентраций активатора и дополнительной примеси возникает какой-то особый механизм передачи энергии возбуждения предпочтительно центрам излучения.

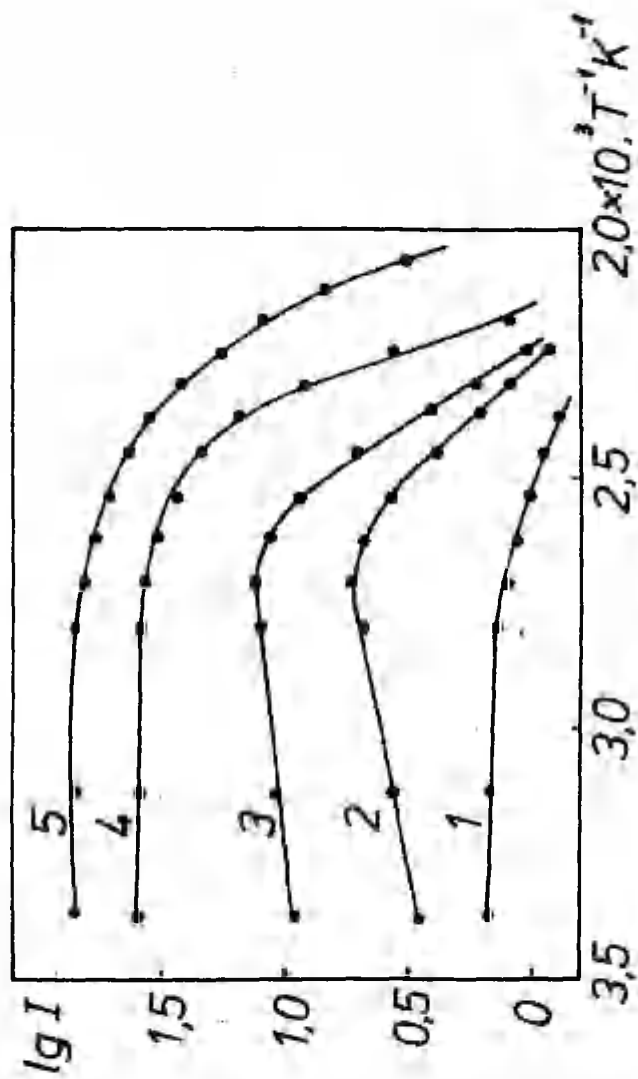


Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения $ZnS-Cu, Co$ от температуры в зависимости от концентрации Co :
 1 - 10^{-4} г/г Co , 2 - $3 \cdot 10^{-5}$ г/г Co , 3 - 10^{-5} г/г Co ,
 4 - $3 \cdot 10^{-6}$ г/г Co , 5 - 10^{-6} г/г Co .

На основании приведенных здесь данных можно выдвигать только гипотезу о причинах такого поведения фосфора. Нам представляется, что при указанных концентрациях начинается интенсивное образование донор-акцепторных пар, состоящих из активатора и донорного компонента, возникновение которого связано с кобальтом. Эти донор-акцепторные пары, по-видимому, могут успешно конкурировать с центрами тушения, а также с другими неассоциированными центрами. Появление слабого максимума на кривой концентрационной зависимости яркости свечения при высоких температурах есть следствие роста интенсивности на кривых температурного тушения и уменьшения энергии активации температурного тушения с ростом концентрации кобальта в фосфорах.

Рост интенсивности с температурой, в свою очередь, может быть обусловлен, например, тем, что с увеличением температуры относительная доля рекомбинации на донор-акцепторных парах по сравнению с долей рекомбинации на других центрах свечения увеличивается, так как электрон и дырка там сильнее связаны и термическая делокализация дырок с донор-акцепторных пар менее вероятна, чем с других, неассоциированных центров.

В случае уменьшения плотности возбуждения уменьшение энергии активации и смещение начала кривых температурного тушения обусловлены изменением закономерностей температурного тушения при изменении плотности возбужденных центров свечения [3, 4]. В данном случае причина таких же эффектов может быть аналогичная. Действительно, ионы кобальта вызывают интенсивную релаксацию возбужденных состояний в их окрестности и с увеличением концентрации кобальта объемная плотность возбужденных центров при той же самой интенсивности возбуждения должна уменьшаться. Таким образом, как в случае изменения интенсивности возбуждения, так и в случае изменения концентрации тушителя в фосфоре температурное тушение определяется взаимодействием двух-трех типов центров захвата (акцепторных и донорных) и при изменении концентрации тушителя наблюдается изменение относительной роли одних или других центров захвата.

Литература

1. Рейзен С. *Ann. Phys.* 3, 459, 1948.
2. Алировиц Э.И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. М.-Л., 1951, гл. V.
3. Рабане К.-С.К. Материалы XIX совещания по люминесценции, II. Рига, 1970, стр. 180.
4. Рабане К.-С.К. Изв. АН СССР, сер. физич., 1971, 35, № 7, 1458.
5. Горбачев Б.Н. Труды МФА АН СССР № 31, 229, 1966.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF LUMINESCENCE OF ZnS-Cu, Cu

K.-S. Rabane, V. Soe

S u m m a r y

The temperature dependence of luminescence of various ZnS-Cu, Co phosphors with different Co concentration was investigated. This investigation established that at high temperature the curve of decrease of luminescence with increase of Co concentration has a small maximum (fig. 2). This phenomenon is connected with temperature quenching of luminescence ZnS-Cu, Co with different Co concentration. Some temperature quenching curves (fig. 1) have a maximum. These phenomena show that in ZnS-Cu, Co phosphor activator and deep electron traps (Co traps) can associate in donor-acceptor centers. These centers are less influenced by quenching by killer Co than nonassociated centers.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ ПОРОШКОВЫХ
 ZnS -ЭЛЕКТРОЛУМИНОФОРОВ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ
МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Э.К. Тамьвисте, А.-А.А. Таммик, Э.Л. Пума

Описывается устройство периодического механического возбуждения люминесцентных слоев ударами. Определен спад яркости люминесценции слоев с ZnS -люминофорами ЭЛ-580 и ЭЛ-585 при их длительном механическом возбуждении. Проведено сравнение влияния поверхностного проводящего покрытия на люминесценцию слоев при их возбуждении переменным электрическим полем и механическими ударами.

В работах [1 - 3] установлено и изучено люминесцентное свечение поликристаллических слоев ZnS -люминофоров при возбуждении механическими ударами. Возбуждение производилось падением твердого шарика на слой диспергированного в твердом диэлектрике порошкового люминофора на прозрачной подложке (стекло). Амплитуда импульса люминесцентного импульса оказалась пропорциональной механической энергии, передаваемой люминесцентному слою при ударе. Это позволяло данное явление применять в создании приемников для фотоэлектрической регистрации энергии мелких частиц, в том числе потоков метеорного вещества в космосе [4], а также для гранулометрического анализа полидисперсных систем.

Наиболее чувствительными к возбуждению ударом оказались ZnS -люминофоры с марганцем в качестве активатора с добавками меди и хлора, в том числе стандартные электролюминофоры подобного состава (ЭЛ-580, ЭЛС-580).

Возбуждение люминесцентных слоев единичными ударами падающего шарика удобно для определения механической энергии возбуждения, но затрудняет снятие основных физических характеристик явления (температурная зависимость яркости, ее спектральный состав и др.), которые до настоящего времени остались мало изученными.

Поэтому в ряде случаев целесообразно иметь возможность возбуждения слоев периодическими ударами. Для этого ~~применен~~ применен следующий способ.

Люминесцентные слои возбуждались ударами стального шарика, прикрепленного к язычковому вибратору, приводимому в колебание электромагнитом. Схема устройства возбуждения приведена на рис. 1. Механическая система обеспечивает переме-

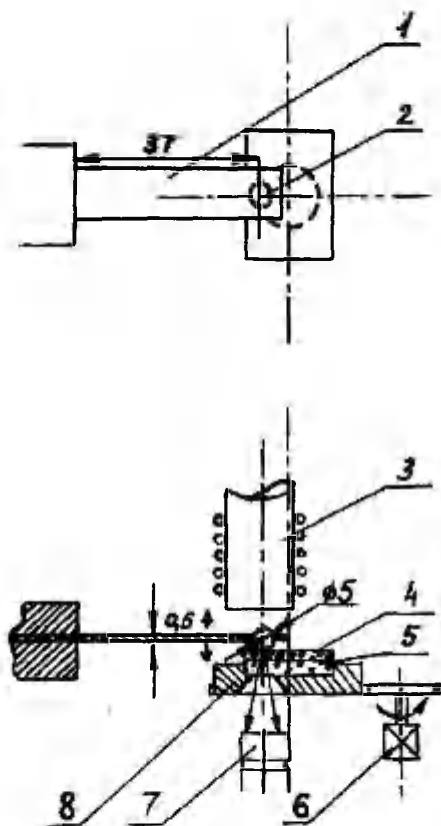


Рис. 1. Схема устройства периодического ударного возбуждения люминесцентных слоев. 1 - язычок вибратора из бронзы; 2 - стальной шарик; 3 - электромагнит; 4 - люминесцентный слой; 5 - стеклянная подложка; 6 - электродвигатель для привода предметного столика во вращение; 7 - фотоумножитель; 8 - предметный столик.

ные образцов во время возбуждения вибратором. Таким образом можно произвести сканирование желаемых участков слоя, а также сравнение различных люминофоров в идентичных условиях возбуждения.

Описанное устройство обеспечивает полную имитацию возбуждения слоя ударами движущихся частиц, отличающаяся тем от способа длительного возбуждения давлением вращающегося колеса, примененного в работе [5].

Яркость люминесценции при периодическом механическом возбуждении целесообразно характеризовать ее средним значением за цикл сканирования слоя при фиксированной интенсивности возбуждения и определенной длительности. Это в значительной мере исключает влияние неравномерности люминесцентного слоя, так как усредняется яркость по притянутому его участку. Этим достигается более объективное сравнение эффективности различных образцов при возбуждении ударами.

На опыте измеряется пропорциональная средней яркости величина суммарного заряда, накопленного за определенное время цикла возбуждения-сканирования измерительным конденсатором в анодной цепи ф.е.у., регистрирующего люминесцентное излучение.

Для определения характера деградации яркости слоев был выбран достаточно продолжительный цикл возбуждения в 6000 ударов (при частоте вибратора в 28 Гц) по кругу диаметром в 1 см на равномерно вращающемся образце (со скоростью 0,3 об/мин). Таким образом, каждый цикл возбуждения соответствует одному полному обороту образца под вибратором.

Емкость накопительного конденсатора в анодной цепи ф.е.у. при этом можно было выбрать достаточно большой и составляла 2 мкФ. Для точного определения величины заряда на конденсаторе с такой емкостью применялся способ сравнения скоростей разряда измерительного конденсатора C_1 и конденсатора C_2 , заряженного до известного напряжения $U_{\text{эт}}$. Сравнение производится двухкоординатным регистрирующим прибором (ДРП). Если к х-входу ДРП подключить конденсатор C_1 , заряженный в течение цикла возбуждения до напряжения $U_{\text{изм.}}$, то напряжение на х-входе U_x будет изменяться во времени по экспоненте

$$U_x(t) = U_{\text{изм.}} \exp\left(-\frac{t}{R_x C_1}\right), \quad (1)$$

где R_x - входное сопротивление х-канала ДРП,
 t - время.

Если в тот момент времени к у-входу ДРП подключить C_2 , то аналогично

$$U_y(t) = U_{зм} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R_y C_2}\right), \quad (2)$$

где R_y - входное сопротивление у-канала ДРП.

Согласно (1) и (2) форма кривой на экране ДРП дается соотношением

$$U_y = U_{зм} \cdot \left(\frac{U_x}{U_{зм}}\right)^{\frac{\tau_1}{\tau_2}}, \quad (3)$$

где $\tau_1 = R_x C_1$, $\tau_2 = R_y C_2$.

При соблюдении условия $\tau_1 = \tau_2$ на экране ДРП наблюдается прямая, наклон которой пропорционален заряду измерительного конденсатора Q_1 :

$$Q_1 = K C_1 U_{зм}. \quad (4)$$

Схема блока, работающего по описанному принципу, приведена на рис. 2. Переключателями, обеспечивающими одновременное подключение конденсаторов C_1 и C_2 к входам ДРП, являются два реле РП-5, обмотки которых соединены параллельно. Источники питания -2 В и -15 В обеспечивают работу реле в режиме переключения. Реле переключаются при помощи синхроконтakta K_3 прикрепленного к предметному столику и замыкающегося в момент окончания очередного полного оборота сканируемого образца. Начало цикла возбуждения задается вручную кнопочным переключателем K_1 , K_2 . Эталонное напряжение вырабатывается стабилизированным источником Б5-7 и измеряется цифровым вольтметром ВК7-10А/1. В качестве ДРП использован двухкоординатный самопишущий прибор *Endim 2200*. При длительности цикла накопления $t_{зм} = 200$ с данная система обладает чувствительностью по среднему значению фототока в 10^{-9} А.

Объектами исследования являлись стандартные порошковые электролюминофоры ЭЛ-680, ЭЛ-585 ($ZnS \cdot Mn \cdot Cu \cdot NaCl$) и ЭЛ-590 ($Zn(S \cdot Se) \cdot Cu \cdot NaCl$). Люминесцентные слои были изготовлены с эпоксидно-крезольным лаком ЭП-96 в качестве связующего. Общая толщина лакового слоя варьировалась повторением операции вытягивания лаковых слоев из жидкого лака. Толщина единичного лакового слоя при выбранной вязкости лака

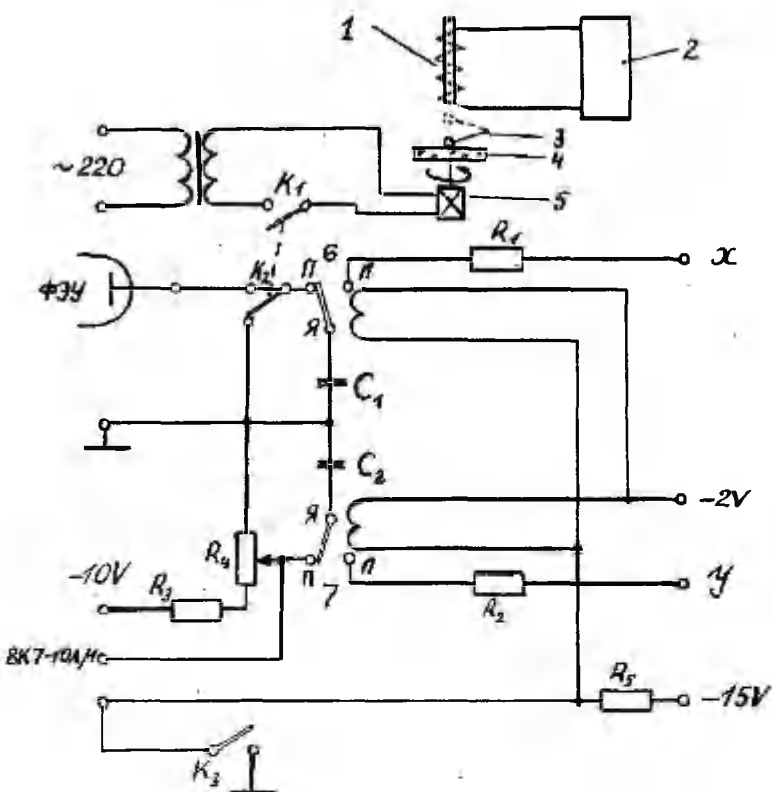


Рис. 2. Схема блока измерения заряда конденсатора со вспомогательными блоками. 1 - электромагнит вибратора; 2 - блок возбуждения электромагнита вибратора; 3 - вибратор; 4 - образец; 5 - электродвигатель; 6, 7 - контакты реле РП-5; x, y - клеммы подключения к входам двухкоординатного прибора; K_1 , K_2 - контакты кнопочного переключателя; K_3 - синхроконттакт.

и скорости вытягивания составляла 4 мкм. Порошок люминофора наносился методом сухого напыления на невисохший верхний слой лака.

Данные по относительной яркости типичных образцов приведены в таблице 1.

Таблица I

Относительная яркость люминесцентных слоев

№ п/п	Люминофор	Толщина слоя лака (мм)	Яркость (отн. ед.)	
			возбуждение ударами	электролюминес- ценция
1.	ЭЛ-580	4	100	100
2.	ЭЛ-580	12	37	-
3.	ЭЛ-585	4	98	80
4.	ЭЛ-590	4	ниже порога регистрации	385

Яркость электролюминесценции измерялась на конструктивно аналогичных образцах, снабженных электродами (проводящее покрытие из SnO_2 на стекле и алюминий, напыленный сверху) на частоте в 1 кГц. Яркость люминофора ЭЛ-580 принята за 100 единиц.

Оказывается, что люминофоры $\text{ZnS} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Cu} \cdot \text{Hal}$ (ЭЛ-580 и ЭЛ-585) имеют практически одинаковую яркость при периодическом возбуждении ударами. В то же время сульфоселенидный люминофор ЭЛ-590, имеющий такой же спектральный состав излучения, но не содержащий марганец в качестве активатора, практически не люминесцирует при механическом возбуждении, хотя яркость его электролюминесценции значительно выше яркости "марганцевых" люминофоров. Образцы, содержащие лаковые слои большей суммарной толщины, как правило, являются менее яркими при механическом возбуждении. Это связано с известным влиянием демпфирующих свойств связующего на яркость слоев при механическом возбуждении [1, 3].

Способ периодического возбуждения вибратором удобен для исследования изменения люминесцентных характеристик слоев при длительном возбуждении ударами. Происходящие при этом изменения в структуре слоя можно назвать деградацией по аналогии с электролюминесценцией, где исследование деградации посвящено много работ. Данных по деградации слоев при механическом возбуждении до сих пор имеется крайне мало.

Ход изменения яркости люминофора ЭЛ-580 при длительном возбуждении ударами приведен на рис. 3. Данные представлены в виде зависимости заряда Q_1 , пропорционального средней

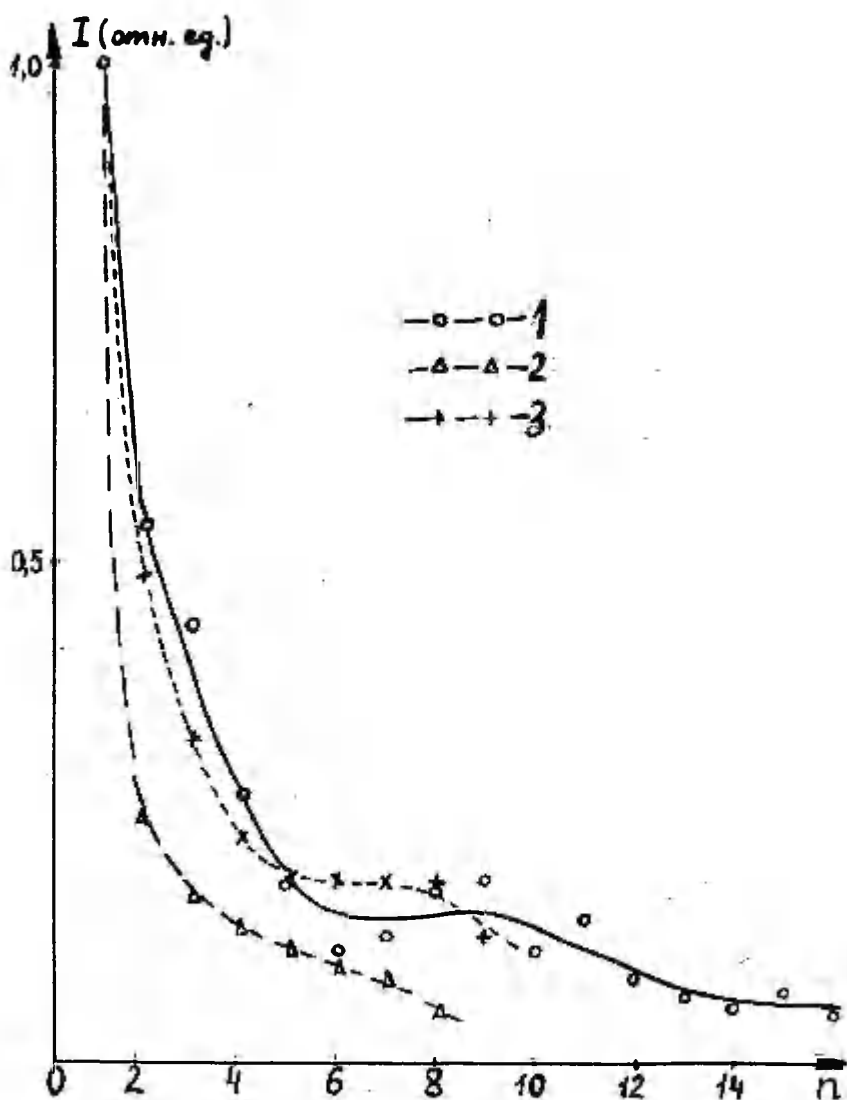


Рис. 3. Зависимость относительной яркости (1) слоев с леминофором ЗЛ-580 от порядкового номера цикла возбуждения (n). Номера у кривых согласно табл. I.

яркости за данный цикл возбуждения (в 6000 ударов) от порядкового номера цикла n . Оказывается, что средняя яркость слоев сильно падает за первые 3-4 цикла. В дальнейшем спад яркости замедляется, происходит установление стационарного значения яркости на уровне 5-15% от яркости после первого цикла или даже некоторый ее рост на отдельных участках (кривая 1). Примечательно, что яркость образцов с толстым слоем лака (кривая 2) спадает быстрее, у них не наблюдается установления стационарного значения яркости. Для люминофора 3Л-585 наблюдается аналогичная картина.

Наилучшей аппроксимацией начальных стадий спада средней яркости является степенная формула

$$J(n) = J(0)(1+n)^{-p}, \quad (4)$$

где $J(n)$ - средняя яркость за n -ый цикл возбуждения,
 $J(0)$ - ее начальное значение.

Показатель степени p имеет значения $p = 1,3+1,5$ (см. рис. 4). Это указывает на неэлементарный характер спада яркости. Принятие в учет далеких стадий деградации еще больше осложняет ситуацию.

Таким образом, спад яркости при длительном возбуждении ударами оказывается аналогичным спаду яркости электролюми-несценции в переменном электрическом поле (см., например [6]). В обоих случаях наблюдается быстрый спад на первоначальной стадии с последующей стадией медленного старения.

Для дальнейшей проверки аналогии между возбуждением ударами и электровозбуждением было изучено механическое возбуждение тех же электролюминофоров с поверхностной обработкой. Обработка заключалась в нанесении на зерна люминофора тонкого ($< 0,1$ мкм) слоя повышенной проводимости. Нанесение такого слоя производилось погружением люминофора в водный раствор Cu^{II} (0,2 г на 100 мл воды + 2 мл NH_4OH для осаждения медной фазы) при комнатной температуре с последующей сушкой люминофора при 130°C . Относительные яркости стандартных и обработанных модификаций приведены в табл. 2.

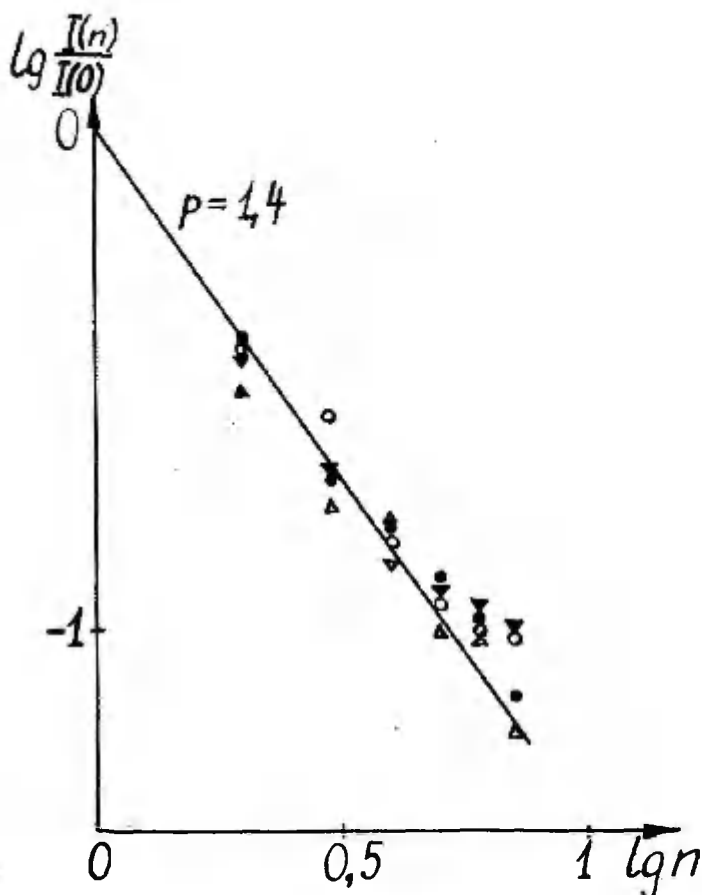


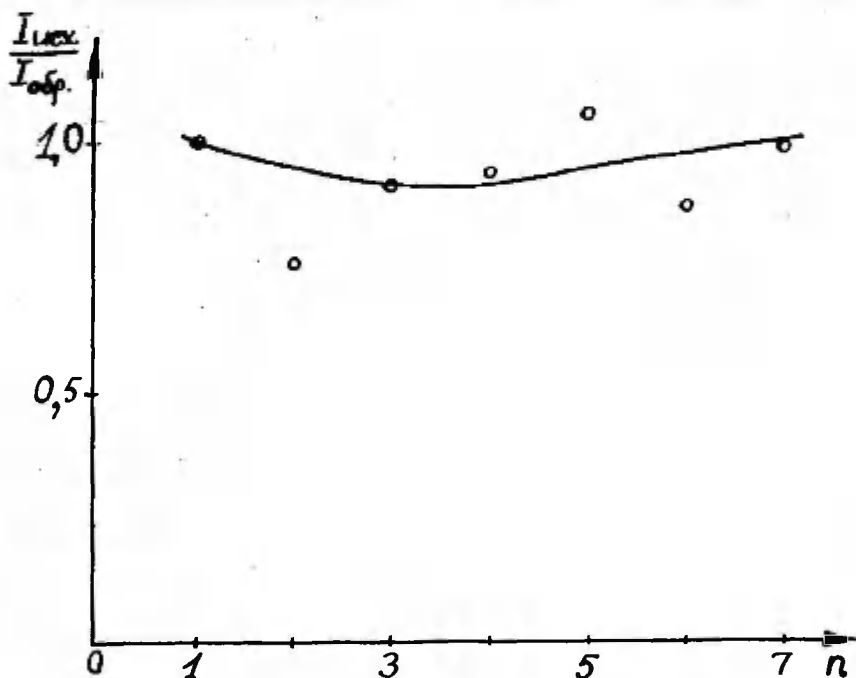
Рис. 4. Деградация средней яркости люминофора 3Л-580 при периодическом возбуждении ударами. Экспериментальные точки относятся к четырем однотипным образцам.

Из таблицы видно, что средняя яркость обработанной модификации оказывается на 30–40% ниже, чем у исходной. Такое понижение яркости можно свести к поглощению люминесцентного излучения в слое, нанесенном на поверхность люминофора. Оказывается также, что отношение яркости стандартной и обработанной модификаций не изменяется в ходе механического возбуждения. Соответствующие данные для люминофора 3Л-585 приведены на рис. 5.

Таблица 2.

Яркости стандартных и обработанных
модификаций люминофоров

Модификация люминофора	Яркость (отн. ед.)	
	возбуждение ударами	электролюминесцен- ция
ЭЛ-580, стандартный	100	100
ЭЛ-580, обработанный <i>Сиγ</i>	61	1,0
ЭЛ-585, исходный	98	80
ЭЛ-585, обработанный <i>Сиγ</i>	72	1,5

Рис. 5. Отношение яркостей исходной ($I_{исх.}$) и поверхностнообработанной (с прогревом в вакууме) ($I_{обр.}$) модификаций люминофора ЭЛ-585 в зависимости от порядкового номера цикла возбуждения.

В то же время яркость электролюминесценции обработанных модификаций оказывается на 60-100 раз меньше, чем у исходной. Таким образом, чувствительность к поверхностной обработке при возбуждении ударами и электрическим полем является существенно отличающейся.

В ранних работах по исследованию люминесценции при возбуждении ударами было предположено [2, 3], что превращение энергии механического удара в световую вспышку является по существу электролюминесценцией вследствие возникновения внутренних электрических полей. Количественные характеристики люминесценции при внешних и внутренних электрических полях могут быть, разумеется, различными. Шунтирование внешних граней вследствие обработки поверхности высокоомных люминофоров не должно привести к исчезновению внутренних полей. Тогда из малой чувствительности к обработке поверхности люминесценции при возбуждении ударами следует лишь то, что механическая люминесценция является преимущественно объемным свойством кристалла. Наличие значительной деградации яркости и постоянство при этом отношения яркостей стандартной и поверхностно обработанной модификаций люминофоров указывают на то, что должны иметь место необратимые изменения в объеме кристалла. Наиболее вероятным, на наш взгляд, является образование микротрещин при ударах, когда механические напряжения не успевают релаксироваться в виде фононов.

Литература

1. Мяздриков О.А. и др. ЖТФ, 35, вып. 7, 1965.
2. Кыласов В.А. и др. Изв. АН СССР, 30, 620, 1966.
3. Екимова Н.Ф. и др. Электронная техника, сер. I. "Электроника СВЧ", вып. I2, с. I07, 1966.
4. Назарова Т.Н. и др. Космические исследования АН СССР, 2, 795, 1969.
5. Содомка Л. Опт. и спектр., 16, 898, 1964.
6. Матизен Л.Д. и др. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, с. 97.

SOME PECULIARITIES OF LUMINESCENCE OF POWDERED
ZnS-ELECTROLUMINOPHORS UNDER PERIODIC
MECHANICAL EXCITATION

E. Talviste, A.-A. Tammik, E. Yurma

S u m m a r y

The luminescence of manganese-activated ZnS-electrolumino-phors (EL-580, EL-585) is investigated under the excitation by collisions with a steel ball set in motion by a mechanical vibrator. The average brightness of luminescence is characterised by the charge accumulated by the capacitor C_1 in the anode circuit of the photomultiplier tube during the fixed excitation cycle (of 6000 collisions at the vibration frequency of 28 cps). The experimental arrangement for measuring the charge is assembled on the basis of a two-coordinate recorder "Endia 2200".

The relative brightness of luminophors under the mechanical and electrical excitation is adduced in the Table 1. Degradation of brightness of luminescence under continuous mechanical excitation is established (Fig. 3). The initial stages of this degradation are satisfactorily approximated by the formula (4), where $I(n)$ is the average brightness after n excitation cycles. Precipitation of a thin conductive layer on luminophor crystallites from the solution of CuJ strongly diminishes the brightness of electroluminescence (by 80-100 times). Under the same conditions the brightness of luminescence under mechanical excitation is reduced only by 30-40 per cent.

A conclusion is drawn that in mechanical excitation of luminescence of ZnS the formation of microspits in crystallites is considerable.

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТИ В СТАРЕНИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ

Л.Д. Матизен, Э.К. Тальviste, А.-А.А. Таммик

Рассматривается старение цинк-сульфидных электролюминофоров как результат ассоциации заряженных дефектов на поверхностях раздела фаз диэлектрик- Cu_2S-ZnS в гетерогенном электролюминоэсцентном (ЭЛ) слое. Анализируются известные типичные изменения в характеристиках ЭЛ слоев при старении с точки зрения предлагаемой модели. Проведен подробный анализ кинетики спада яркости при различных температурах.

Для объяснения явления старения электролюминофоров предложен ряд моделей (см., например, [1, 2]). Это связано с большим разнообразием в технологических режимах получения люминофоров, а также в условиях, при которых производилось их старение. Можно все-же выделить некоторые типичные изменения в характеристиках, которые регулярно проявляются при старении цинксульфидных электролюминофоров. Среди таких можно назвать:

- 1) слабую зависимость скорости старения от приложенного напряжения [3, 4];
- 2) пропорциональность скорости старения частоте возбуждающего поля [3, 5];
- 3) уменьшение диэлектрических потерь люминофора в ходе старения [2, 3, 6-8];
- 4) возникновение новых глубоких локальных центров захвата в люминофоре [9-11].

Наибольшие затруднения представляет собой объяснение двух первых особенностей с единой точки зрения. Так, например, по концепции Веревкина [2] скорость изменения концентрации ионизированной примеси в области сильного поля (а тем самым и старения) пропорциональна градиенту напряженности поля. Последнюю величину можно считать постоянной, что и означает независимость скорости старения от напряженности по-

ля. Следствием такого предположения является независимость скорости старения от частоты. Экспериментально наблюдаемое возрастание скорости старения на высоких частотах приходится связывать с повышением рабочей температуры образцов. Нам представляется, однако, что пропорциональность скорости старения частоте [12] является универсальным свойством электролюминофоров и не может быть сведена к разогреву люминофорного слоя, что в негерметизированных конструкциях происходит в незначительной мере [13]. Наблюдаемую зависимость скорости старения от частоты можно было связывать с увеличением концентрации горячих носителей [14, 15]. Но тогда остается непонятной независимость ее от напряженности поля.

В упомянутых работах главным образом рассмотрены процессы в объеме люминофора. Наряду с этим получен ряд данных, свидетельствующих о существенной роли поверхности в старении. Это установление влияния на скорость старения влаги [3], а также адсорбированных слоев и поверхностных покрытий [8, 12, 16-19]. В свете этих данных представляется возможным внести некоторые дополнительные предположения относительно механизма старения.

Электролюминесцентный слой является гетерогенной системой диэлектрик-люминофор, а последний в свою очередь содержит включения проводящей фазы Cu_2S . Исходя из этого, наиболее естественно связывать старение с процессами на поверхностях раздела отдельных фаз. Тогда ясно, что скорость этих процессов не должна зависеть от приложенного напряжения, так как на поверхностях раздела не происходит падения приложенного напряжения. Далее, можно представить, что неравновесные концентрации ионизированных примесей вблизи поверхностей раздела также являются постоянными. Это при условии, что, начиная уже с пороговых напряжений возникновения свечения электролюминесценции (ЭЛ), приповерхностная область люминофора претерпевает полное истощение носителями и образуется пространственный заряд с максимально возможной плотностью qN_0 , где N_0 — концентрация доноров, ионизированных в процессе возбуждения ЭЛ. С увеличением приложенного напряжения область истощения расширяется вглубь кристалла, но в концентрациях заряженных примесей вблизи границы кристалла люминофора дальнейших существенных изменений уже не происходит.

Распределение локализованных (на объемных и поверхностных центрах) и свободных зарядов в зонах полупроводниковых

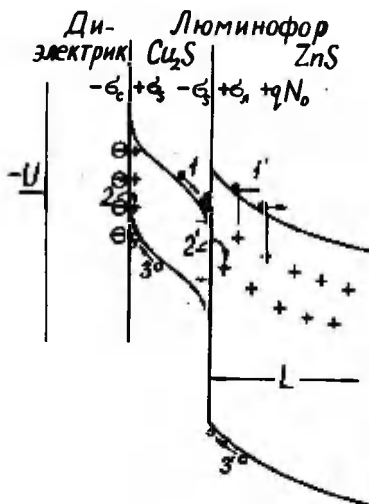


Рис. 1. Схема распределения зарядов в прикатодной области электролиминесцентного слоя.

следующие обозначения: $-\sigma_c$ - связанный заряд в диэлектрике, σ_s - суммарный заряд на поверхностных уровнях и в зонах фаз Cu_2S , N_D - концентрация ионизированных доноров, σ_n - заряд свободных дырок в ZnS , L - толщина области пространственного заряда.

Указанная выше независимость плотности положительного заряда вблизи поверхности раздела от напряжения возбуждения имеет место при условии, что $\sigma_1 \ll N_D L$, иными словами - концентрация свободных дырок, способных накапливаться на поверхности, существенно меньше концентрации ионизированных доноров (N_D). В случае широкозонных электролиминофоров такое положение оправдано [20]. Нам представляется, что это обстоятельство - явно выраженный монополярный характер проводимости, свойственный материалам типа АПВУІ, положит оо-

нову специфическому механизму старения электролюминофоров на базе этих материалов.

Старение, несомненно, определяется ионными процессами. На наш взгляд, основным из этих процессов является ассоциирование на поверхности раздела фаз дефектов (собственных и (или) примесных), приобретающих заряд противоположного знака на стадии возбуждения ЗЛ. (Этот процесс изображен на рис. 1 стрелками 2 и 2').

По описанной выше схеме условия для осуществления таких ионных переходов создаются полем, но не зависят от напряженности поля, что и соответствует экспериментально наблюдаемой ситуации, кажущейся на первый взгляд парадоксальной.

В ходе каждого цикла возбуждения воспроизводятся условия для ассоциации заряженных дефектов со свойственной данному процессу кинетикой и скоростью. Такая общая скорость старения оказывается пропорциональной количеству циклов возбуждения в единицу времени, то есть, частоте. Некоторое замедление старения на низких частотах по сравнению с этим правилом [2, 5] можно связывать с большей шириной области пространственного заряда [3], что, в первую очередь, замедляет процесс типа 2' (рис. 1).

Поскольку пропорциональность скорости старения частоте соблюдается до 10 кГц, то это должно означать невероятную скорость предполагаемого ионного процесса. По нашему предположению, длительность временного интервала, в течение которого развивается процесс ассоциации заряженных дефектов, определяется поступлением на поверхности раздела дырок (3 и 3' на рис. 1). Дырки, как известно, освобождаются в объеме люминофора в области сильного поля [20] и имеют в материалах АЛНУ1 гораздо меньшую подвижность, чем электроны. Вследствие этого естественно существование некоторого времени запаздывания поступления дырок на поверхности (3 и 3') по сравнению с возникновением положительного заряда на локальных уровнях вследствие ухода электронов (1, 1' на рис. 1). Этот интервал и есть характеристическое время для развития процесса старения (2, 2'), поскольку процессы рекомбинации с дырками можно считать обратимыми, то есть не являющимися процессами старения.

Описанная схема процессов качественно соответствует всем экспериментально наблюдаемым типичным изменениям характеристик электролюминофоров. Зависимость скорости старения от на-

пряжения и частоты была заложена в основу построения модели. Естественно также, что при ассоциации дефектов возникают новые локальные уровни энергии, в том числе более глубокие, а убывание концентрации доноров, способных ионизироваться полем, результируется в уменьшении диэлектрических потерь.

В ряде работ [1, 2, 9, 10, 15-17] выдвинуты предположения о типах дефектов, участвующих в процессах старения. Для установления конкретной природы процессов ассоциации с участием этих дефектов, данных, однако, еще недостаточно.

Далее мы проведем анализ кинетики спада яркости ЭЛ с целью установления ее соответствия предложенной модели.

Отыскивание подходящей аппроксимации экспериментальных кривых старения целесообразно начать с проверки применимости элементарных законов рекомбинации по мономолекулярной и бимолекулярной кинетике.

При мономолекулярной кинетике предполагается пропорциональность концентрации (в данном случае заряженных дефектов на поверхности раздела фаз N) и скорости ее изменения:

$$\frac{dN}{dt} = -R_1 N, \quad (1)$$

где R_1 - скорость данного процесса. Соответствующий закон спада яркости ЭЛ В (при условии, что $B \sim N$) имеет вид

$$B(t) = B_{01} e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

где

$$\tau = \frac{1}{R_1}. \quad (3)$$

В случае бимолекулярной рекомбинации соответственно

$$\frac{dN}{dt} = -R_2 N^2, \quad (4)$$

$$B(t) = \frac{B_{02}}{1 + \frac{t}{t_{0,5}}} \quad (5)$$

и

$$B_2 = \frac{1}{B_{02} \cdot t_{0,5}}. \quad (6)$$

θ_{oi} , τ и $t_{0,5}$ являются параметрами, подлежащими определению.

Наилучшее приближение для $B(t)$ целесообразно отыскивать в виде суммы двух слагаемых типа (2) или (5), или их комбинаций. Случай соблюдения одного элементарного закона спада яркости выявляется при этом автоматически в процессе выполнения расчетов стремлением параметров в одном из слагаемых к своим предельным значениям ($\tau, t_{0,5} \rightarrow \infty, \theta_{oi} \rightarrow 0$). Расчеты были выполнены по методу наименьших квадратов путем последовательных приближений на ЭВМ "Электроника С-50".

Анализу были подвергнуты кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 различных модификаций при разных температурах в интервале от $+20^{\circ}\text{C}$ до $+80^{\circ}\text{C}$. Электролюминесцентные слои были изготовлены способом сухого напыления порошка люминофора с применением апоксино-крезольного лака ЭП-96 в качестве связующего. Старение образцов производилось в специальных вакуумно-плотных металлических коробках, воздух в которых сушился силикагелем. Температура внутри коробок поддерживалась постоянной автоматически регулирующим мостом ЭМВ-2-2II А с применением калиброванных термисторов в качестве датчиков температуры. Яркость образцов измерялась селеновым фотоэлементом через окна коробок без нарушения их герметичности и при температуре старения.

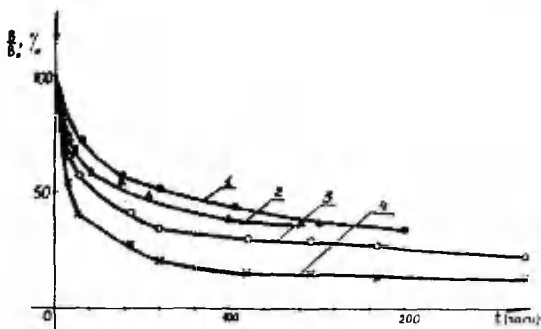


Рис. 2. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-516 при различных температурах. 1- 20°C ; 2- 40°C ; 3- 50°C ; 4- 80°C .

Примеры полученных таким образом кривых старения на частоте возбуждения ЭЛ в 5 кГц приведены на рис. 2 и 3. Данные

рис. 2 подтверждает известное правило увеличения скорости старения с повышением рабочей температуры [2, 3, 6, 15, 21].

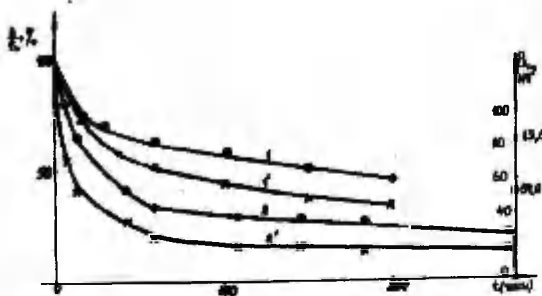


Рис. 3. Кривые старения разных модификаций 3А-5I6. 1 - обработка с $MgCl_2$, $t = 20^\circ C$; 2 - то же, $t = 80^\circ C$; 1' - стандартный 3А-5I6, $t = 20^\circ C$; 2' - то же, $t = 80^\circ C$. Справа - шкала начальных яркостей (в нитах).

На рис. 3 приведены кривые старения люминофора 3А-5I6 как стандартной, так и обработанной модификаций. Обработка производилась осаждением на поверхность люминофора пленки TiO_2 из водного раствора с добавкой $MgCl_2$ или NH_4OH по способу, аналогичному примененному нами ранее [12, 22]. Из рис. 3 видно, что увеличение стабильности вследствие обработки с $MgCl_2$ больше при повышенных температурах. Оказывается также, что обработка приводит к некоторому снижению начальной яркости электролюминофора.

Результаты вычисления параметров кривых старения большого количества образцов с электролюминофором 3А-5I6 стандартной и двух обработанных модификаций (с $MgCl_2$ и NH_4OH) при разных температурах показывают следующее.

1. Кривые старения не описываются удовлетворительно одной элементарной формулой ни мономолекулярного (формула (2)), ни бимолекулярного (формула (5)) типа. Такой же вывод получен в работах [3, 6, 23].

2. Аппроксимация кривых старения суммой двух экспонент

$$B(t) = \sum_{i=1,2} B_{0i} e^{-t/\tau_i} \quad \text{неприменяема, так как дает в результа-}$$

те систематическое увеличение одной из временных постоянных с температурой. Наличие же при старении процесса, скорость которого уменьшается с повышением температуры, трудно представить.

3. Наилучшая аппроксимация экспериментальных кривых старения достигнута применением формулы

$$B(t) = \frac{B_{01}}{1 + \frac{t}{t_{0.5}}} + (1 - B_{01}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (7)$$

Формула (7) была предложена нами ранее [22] на основе графического анализа, который имеет гораздо более меньшую точность.

Рассмотрим зависимость параметров, вычисленных при сравнении формулы (7) с экспериментальными данными, от температуры. Это целесообразно сделать для скоростей рекомбинации R_1 и R_2 , связанных с параметрами формулы (7) соотношениями (3) и (6). Результаты приведены на рис. 4 и 5.

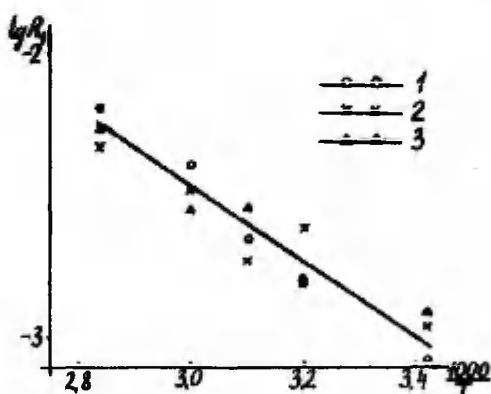


Рис. 4. Зависимость скорости мономолекулярного процесса от температуры при старении электролюминофора ЗЛ-516. 1 - стандартная модификация, 2 - обработка с $MgCl_2$, 3 - обработка с NH_4OH .

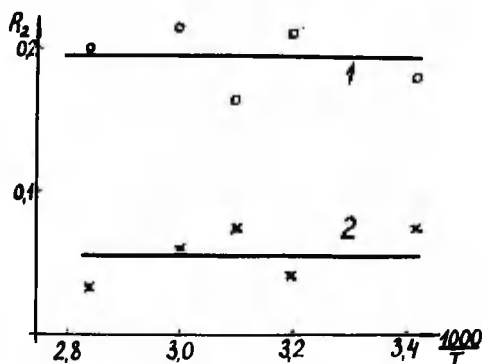


Рис. 5. Зависимость скорости бимолекулярного процесса от температуры при старении электролюминофора ЭЛ-516. 1 - стандартная модификация, 2 - обработка с $MgSe_2$.

Выявляются следующие обстоятельства.

1. Скорость бимолекулярного процесса оказывается на 1-2 порядка величины выше скорости мономолекулярного процесса.

2. Зависимость скорости мономолекулярного процесса R_1 от температуры можно аппроксимировать прямой в координатах $\lg R_1 \div \frac{1}{T}$ (рис. 4), что в данном случае приводит к значению энергии активации в 0,3 эВ.

3. При достигнутой точности экспериментального определения кривых старения не наблюдается регулярной зависимости скорости бимолекулярного процесса R_2 от температуры (рис. 5).

4. Обработка поверхности заметно снижает R_2 и мало влияет на R_1 .

Установленные особенности наиболее четко укладываются в рамки описанной модели, если предположить, что быстрый, бимолекулярный процесс протекает на поверхности раздела диэлектрик - Cu_2S (2 на рис. 1), а медленный, мономолекулярный - на поверхности Cu_2S-ZnS (2' на рис. 1). Бимолекулярный характер процесса 2 и его слабая зависимость от температуры могут быть связаны с малой толщиной двойного слоя на поверх-

ности проводящей фазы Cu_2S . Мономолекулярный характер процесса 2 может быть обусловлен диффузией заряженных дефектов в объем кристалла ZnS . Диффузия, в соответствии с законом Фика, как известно, является процессом мономолекулярного характера.

Таким образом, рассмотренные особенности кинетики спада яркости при старении ZnS -люминофоров не противоречат предложенной модели.

Из рассматриваемой модели вытекает некоторые дополнительные к ранее предложенным [1, 2, 12] возможности воздействия на стабильность электролюминофоров. Можно, например, предполагать, что увеличение концентрации проводящей фазы должно привести к более медленному ее истощению носителями вследствие ассоциации дефектов и тем самым, к лучшей сохранности яркости свечения. Это было реализовано нанесением на стандартный люминофор ЭЛ-520 дополнительного количества галогенидов меди, обладающих ограниченной растворимостью в воде. В основном использовали насыщенный раствор CuI . Результаты сравнения кривых старения обработанного таким способом и стандартного люминофора приведены на рис. 6. Видно, что

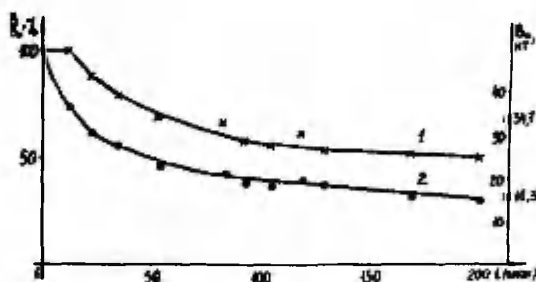


Рис. 6. Кривые старения электролюминофора ЭЛ-520 при частоте возбуждения в 2 кГц, относительной влажности 33% и комнатной температуре. 1 - обработка CuI , 2 - стандартный.

стабильность люминофора с дополнительным количеством проводящей фазы действительно больше. Одновременно, естественно,

снижается начальная яркость, так что явных практических выгод описанный способ обработки не предоставляет.

Наконец, отметим, что установленное в работе [24] восстановление яркости и других характеристик при нагревании некоторых $ZnS-Cu$ электролюминофоров также можно объяснить как результат термической диссоциации возникших в процессе старения ассоциатов дефектов.

Авторы выражают благодарность А.С. Левину за выполнение численных расчетов.

Литература

1. Власенко Н.А. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту 1976, с. 22.
2. Веревкин Ю.Н. там же, с. 53.
3. Thornton W.A. J. Electrochem. Soc., 107, 895, 1960.
4. Петомина Л.Н. и др. Светотехника, № 12, 15, 1964.
5. Roberts S. J. Appl. Phys., 28, 262, 1957.
6. Thornton W.A. Bull. Amer. Phys. Soc., 11, 301, 1956; J. Appl. Phys., 28, 313, 1957.
7. Iyev H.F. Illum. Engng., 55, 13, 1960.
8. Социн Н.П. и др. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 292, Тарту 1972, с. 13.
9. Thornton W.A. Solid State Phys., 4, 658, 1960.
10. Jaffe P.H. J. Electrochem. Soc., 108, 711, 1961.
11. Пекерман Ф.М. и др. В сб.: "Химия и технология люминофоров", М.-Л., "Химия", 1964, с. 40.
12. Матизен Л.Д. и др. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту 1976, с. 97.
13. Калдер Х.Я., Ребане К.-С.К., Тажьвинсте Э.К. Труды ИФА АН ЭССР, 31, 246, 1966.
14. Bahn D., Minkes J. Zeit. angew. Phys., 22, 458, 1966.
15. Bahn D., Minkes J. J. Phys. Chem. Solids, 22, 1287, 1968.
16. Lehmann W. J. Electrochem. Soc., 113, 40, 1966.
17. Социн Н.П. В сб.: "Физико-технологические вопросы кибернетики", Киев, ИК АН УССР, вып. 2, 1969.
18. Социн Н.П. и др. В сб.: "Материалы У Всесоюзного совещания по электролюминесценции", Ставрополь, 1974, с. 42.
19. Матизен Л.Д. и др. В сб.: "Вопросы физики электролюминесценции", Киев, "Наукова Думка", 1975, с. 158.

20. Львова Е.Д. Труды ФИАН СССР, 50, 3, 1970.
21. Gebrecht H. et al. *Zn. f. Phys.*, 136, 612, 1954.
22. Матисен Л.Д. и др. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 346, Тарту, 1975, с. 126.
23. Солодкин В.Е. В сб.: "Электrolуминесценция твердых тел", Киев, "Наукова Думка", 1971, с. 287.
24. Ковалев Б.А. и др. В сб.: "Луминесцентные материалы и особо чистые вещества", вып. 8, Ставрополь, ВНИИ Луминофоров, 1973, с. 59.

ON THE HOLE OF SURFACE IN AGEING OF ELECTROLUMINOPHORS

L. Mettsen, E. Talviets, A.-A. Tammik

S u m m a r y

The ageing of zinc-sulphide electroluminophore is considered as a result of association of charged defects on the interfaces of insulating binder- Ca_2S -ZnS in the heterogeneous electroluminescent layer. The well-known typical changes in the characteristics of electroluminescent layers are analysed from the standpoints of proposed scheme. The analysis of the ageing curves in the temperature range of + (20 : 80) C indicates the ageing cinetics to be held accordingly to the two-stage model with the activation energy of 0,3 eV for the slow decay process.

СВЕЧЕНИЕ ЛУМИНОФОРОВ $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ
ПОСТОЯННЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ И УНИПОЛЯРНЫМИ
ПРЯМОУГОЛЬНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ НАПРЯЖЕНИЯ

О.Н. Казанкин, А.Л. Королев,
Г.А. Паранин, Ф.М. Пекерман

В статье рассматривается процесс формирования электролюминесцентных слоев $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$ при различных концентрациях меди и марганца. Приводятся данные по зависимостям стационарной яркости, спектров фото- и электролюминесценции и кривых послесвечения от состава люминофора.

Впервые свечение люминофоров $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$ при возбуждении постоянным напряжением наблюдалось в 1959 г. [1]. Необходимым условием такого свечения было наличие на поверхности зерен люминофора сульфида одновалентной меди. Это достигалось введением в шихту больших количеств меди и исключением традиционной стадии отмычки меди с поверхности. Вечтом [2] было обнаружено, что яркие люминофоры на этом принципе могут быть получены, если осаждать сульфид меди на поверхности зерен химическим способом. При этом размер зерен не должен превышать двух микрон, и основа люминофора не должна содержать галогенов. Свечение таких люминофоров связывается с наличием гетероперехода $p-Cu_xS-n-ZnS$ и определяется в большой степени химическим составом фазы Cu_xS , концентрацией меди и марганца. Настоящая работа посвящена рассмотрению процессов, которые происходят при приложении к слоям люминофоров $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$ постоянного напряжения и изменению их характеристик при изменении концентрации меди и марганца.

Описанные в данной статье электролюминофоры были получены в результате прокаливания сульфида цинка с добавками солей меди и марганца под слоем активированного угля. Средний размер частиц около 2 мкм. Частицы люминофора содержат на своей поверхности избыточный сульфид одновалентной меди.

Исследование люминофоров проводилось в разборной ячейке,

один из электродов которой представлял собой стекло с электропроводным слоем двуокиси слюда, а второй - алюминиевую фольгу, расположенную на куске латунной резины. Лимнифор втирался в капрановую сетку и зажимался между электродами.

Влияние концентрации меди на формовку и стационарную яркость свечения

Если к люминесцентному слою, заключенному между электродами, приложить постоянное напряжение порядка десятков вольт, происходит формовка, которая выражается обычно в появлении свечения и в дальнейшем росте яркости и уменьшении тока через слой. Этот процесс связан, как показано в работе [3], с дрейфом ионов меди от анода к катоду и образованием у анода высокосмного слоя. Такой характер формовки наблюдается, однако, лишь при определенных концентрациях вводимой меди. При больших концентрациях меди наблюдается одновременный спад яркости и тока, а при малых - одновременный рост яркости и тока (см. рис. 1).

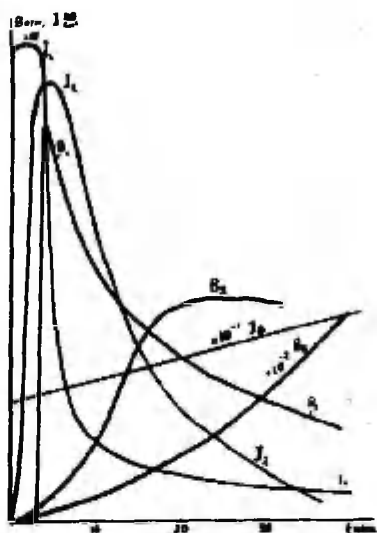


Рис. 1. Изменение яркости свечения B и тока J при формовке слоев электролюминофоров с различным содержанием меди:

1 - 0,28%

2 - 0,22%

3 - 0,2%

Во всех случаях свечение наблюдается в тонком слое у анода. Можно показать, что изменение яркости и тока при формовке связано с перераспределением напряжения по слою электролюминофора. Для оценки того, как меняется при формовке сопротивление светящегося слоя, использовался проволоочный зонд, помещенный посередине слоя [4].

Выяснилось, что при большой концентрации меди практически все напряжение падает на высокоомном слое у анода уже на начальных стадиях формовки. При меньшем содержании меди дрейфующая от анода медь уменьшает сопротивление остальной части слоя, и напряжение перераспределяется таким образом, что в светящемся слое у анода напряженность поля увеличивается, несмотря на расширение этого слоя, и яркость растет. Когда уже значительная часть напряжения прикладывается к светящемуся слою у анода, напряженность поля уменьшается за счет расширения этого слоя, и яркость падает. Расширение высокоомного слоя у анода можно контролировать измерением емкости слоя, при этом необходимо учитывать неоднородность слоя - наличие высокоомной области у анода. Если R_1 и C_1 - сопротивление и емкость высокоомной области, R_2 и C_2 - остальной части слоя, C_0 - измеряемая емкость, то можно показать:

$$C_0 = \frac{C_1 R_1^2 + C_2 R_2^2 + (C_1 + C_2) \omega^2 C_1 C_2 R_1^2 R_2^2}{(R_1 + R_2)^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2 R_1^2 R_2^2}.$$

Можно убедиться, что на звуковых частотах емкость достаточно отформованного слоя с большим содержанием меди C_0 равна емкости высокоомного слоя у анода C_1 , поэтому наблюдаемое уменьшение C_0 при последующей формовке может объясняться расширением высокоомного слоя из-за дрейфа ионов меди. Для слоев люминофора с малым содержанием меди C_0 при формовке увеличивается, что связано с уменьшением сопротивления R_2 из-за того же процесса дрейфа ионов меди. При достаточной отформованности, когда $R_1 \gg R_2$, тогда $C_0 \approx C_1$. При этом также наблюдается уменьшение емкости и яркости свечения, как и в случае большого содержания меди. Расширение высокоомного слоя является основной причиной спада яркости при формовке, что доказывается совпадением наклона зависимости $\lg B(\lg C)$ и $\lg B(\lg U)$ (рис. 2), так как напряженность поля в высокоомном слое обратно пропорциональна его толщине и прямо пропор-

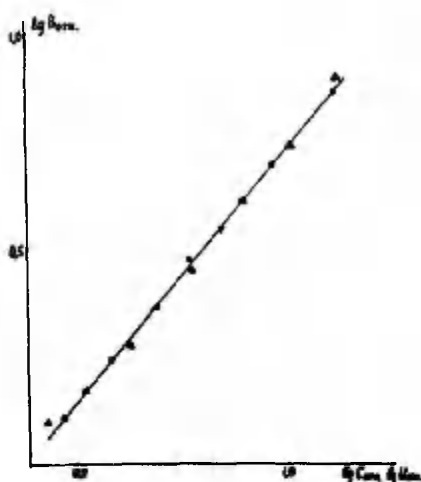


Рис. 2. Зависимость яркости электролюминесценции от напряжения (•) и связь между яркостью, измеренной на определенном напряжении, и емкостью при формовке (▲).

циональна емкости слоя. Зависимость стационарной яркости свечения от концентрации меди имеет максимум (рис.3). Уменьшение

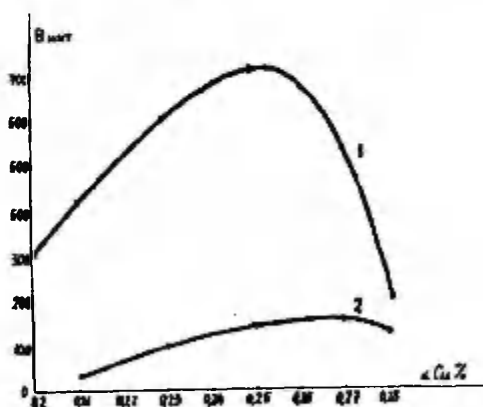


Рис. 3. Зависимость стационарной яркости свечения от концентрации меди 1 - при напряжении 100 в, 2 - при напряжении 200 в. Концентрация марганца 1%.

яркости выше определенной концентрации меди связано, вероятно, с тем, что удельное сопротивление высокоомного слоя у анода тем меньше, чем больше концентрация меди, и при одинаковом токе через слой, достигаемом различной формовкой, толщина высокоомного слоя будет больше у люминофоров с большим содержанием меди, а напряженность поля, соответственно будет меньше. Рост яркости с увеличением концентрации меди обусловлен двумя причинами: увеличением общей площади контактов между сульфидом цинка и меди и уменьшением падения напряжения на несветящейся части слоя. Понятно, что положение максимума кривой зависимости стационарной яркости от концентрации меди несколько различно для разных стационарных условий — выбранных в качестве рабочих напряжения и начального тока через слой.

Стабильность свечения

Очевидно, что старение электролюминесцентных слоев на постоянном напряжении и формовка — тесно связанные процессы. Момент окончания формовки и перевод электролюминесцентного слоя в режим старения произволен и связан с выполнением определенных требований, например:

$$U = U_0, B \geq B_0, J \leq J_0, t_f \leq t_0, t_{1/2} \geq t_1,$$

где U — напряжение, подаваемое на электролюминесцентный слой,

B — яркость свечения,

J — ток через слой,

t_f — длительность формовки,

$t_{1/2}$ — время полуспада яркости в стационарном режиме,

U_0, B_0, J_0, t_0, t_1 — заданные величины.

Стабильность свечения при выбранных начальных условиях зависит от концентрации меди. Начальный рост яркости для слоя с малым содержанием меди связан с перераспределением напряжения по слою в пользу прианодного участка. Аналогичный механизм можно осуществить, присоединив последовательно к электролюминесцентному слою сопротивления. Для выбора оптимальной величины сопротивления удобно провести опыт по старению в режиме постоянной яркости, определить необходимый для под-

держания этой яркости рост напряжения и подсчитать величину сопротивления, которое может обеспечить рост напряжения, наиболее близкий к желаемому [5]. Такой прием позволил, например, для слоя с большим содержанием меди увеличить время спада яркости до 70% от начальной с 3 часов до 1000. Это время можно еще значительно увеличить, если допустить некоторый рост яркости в первые сотни часов работы. Кроме такого искусственного механизма стабилизации, стабильность может быть существенно повышена герметизацией слоя и уменьшением содержания меди.

Влияние концентрации марганца на характеристики свечения

Зависимость яркости электролюминесценции от концентрации марганца имеет максимум, связанный, с одной стороны, с увеличением числа центров свечения n , с другой стороны, с концентрационным тушением (см. рис. 4). При импульсном возбуждении максимум смещается в сторону более низких концентраций благодаря увеличению длительности послесвечения с уменьшением концентрации марганца. (см. рис. 5)

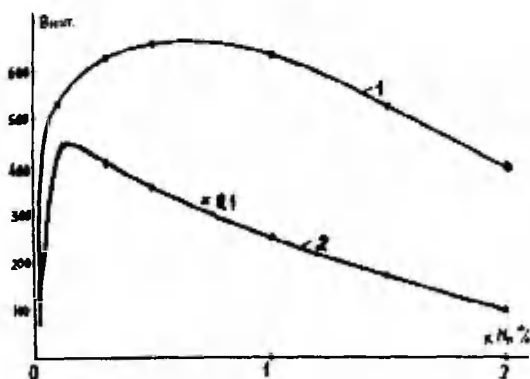


Рис. 4. Зависимость стационарной яркости свечения от концентрации марганца 1 — при постоянном напряжении 200в, токе 10ма/см², 2 — при импульсном возбуждении в режиме 50 мсек, 50 гц, 300 в.

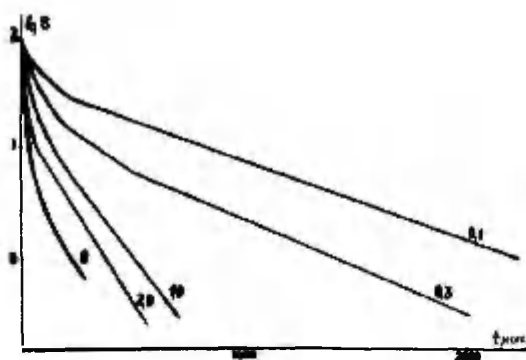


Рис. 5. Последействие люминофоров с различными концентрациями марганца (%) при возбуждении импульсами амплитудой 300в, длительностью 50 мсек.

Начальный участок кривых затухания яркости не является экспоненциальным и зависит как от концентрации марганца, так и от амплитуды и длительности импульса. С увеличением длительности импульса начальный спад яркости замедляется, а с увеличением амплитуды — ускоряется. Однако при концентрации марганца 0,1% и ниже при малых амплитудах появляется всплеск яркости при выключении, что приводит к более быстрому затуханию. С определенного момента времени затухание становится экспоненциальным и зависит в основном только от концентрации марганца. При отсутствии марганца затухание не является экспоненциальным. В спектре электролюминесценции наблюдается ряд полос (см. рис. 6), в том числе желтая полоса, которая при температуре жидкого азота разрушается на две. Соотношение интенсивности полос зависит от приложенного напряжения и меняется по мере формовки слоя. При возбуждении синусоидальным напряжением интенсивность синей полосы значительно превышает интенсивность желтой полосы. При фотовозбуждении синяя полоса наблюдается и при больших концентрациях марганца. (см. рис. 7). Спектр электролюминесценции на постоянном напряжении практически не зависит от концентрации марганца при ее изменении в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — 2%.

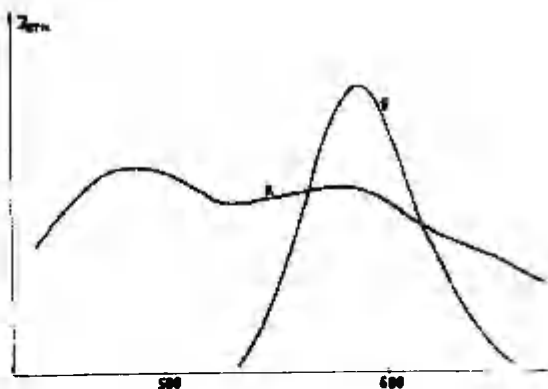


Рис. 6. Спектры электролюминесценции при возбуждении постоянным напряжением 1 - с марганцем, 2 - без марганца.

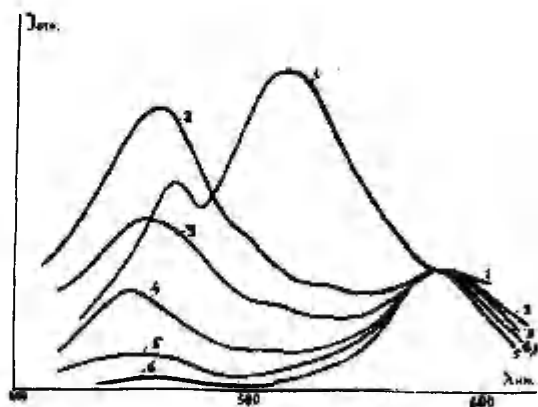


Рис. 7. Спектры фотолюминесценции, нормированные при $\lambda = 580$ нм, для различных концентраций марганца:

1 - без марганца	4 - 0,1%
2 - 0,01%	5 - 0,3%
3 - 0,03%	6 - 1,0%

Литература

1. Казанкин О.Н., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. "Опт. и спектр.", 7, 58, 1959.
2. Vecht A., Werring H.I., Ellis R. and Smith P.I.P. J. Phys. D. 2, 953, 1969.
3. Vecht A., Werring H.I. Brit. J. Appl. Phys., ser 1, 134, 1968.
4. Королев А.Д., Пекерман Ф.М., Казанкин О.Н., Паранин Г.А.
В сб.: "Химия и технологии люминофоров", 1976 (в печати).
5. Казанкин О.Н., Королев А.Д., Паранин Г.А., Пекерман Ф.М.
В сб.: "Химия и технологии люминофоров", 1976 (в печати).

LUMINESCENCE OF ZnS.Mn.Cu PHOSPHORS EXCITED BY A CONSTANT VOLTAGE AND UNIPOLAR RECTANGULAR PULSED VOLTAGE

O. Kazankin, A. Korolev, G. Perenin, P. Peckerman

S u m m a r y

Phosphore ZnS.Mn.Cu showing an electroluminescence in a constant electric field were investigated. Optimal concentrations of cepper and manganese were determined. It is shown, that degradation of brightness was provided by the broadening of a high-resistance area nearby anode, and that the brightness was stabilized by a consequent resistor. Fluorescence decay curves and photo- and electroluminescence spectra were given.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТРИЧНЫЕ ИНДИКАТОРЫ, ВОЗБУЖДАЕМЫЕ ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ

З.В. Баранова, В.И. Овчинников

Статья посвящена вопросам создания и исследования герметизированных электролюминесцентных приборов, возбуждаемых постоянным током.

Очевидные преимущества электронного матричного способа коммутации напряжения питания электролюминесцентных (ЭЛ) индикаторов по сравнению с канальным заставляют разработчиков аппаратуры отображения стремиться к более широкому его использованию [1, 2].

Однако при матричном способе возбуждения ЭЛ индикаторов повышаются требования к начальной яркости ЭЛ элементов и к нелинейности их вольтяркостной характеристики.

В универсальном матричном экране и в других ЭЛ приборах, возбуждаемых матричным способом, наблюдается явление кросс-эффекта, заключающееся в том, что на ячейки, по строке и столбцу примыкающие к выбранной, падает часть рабочего напряжения, вызывая их заметное свечение, т.е. появление ложной информации.

Вольтяркостная характеристика ЭЛ слоев переменного тока имеет значущую нелинейность, вынуждая применять при матричном способе возбуждения дополнительные нелинейные элементы, что ведет к увеличению рабочего напряжения [3], усложняет аппаратуру, увеличивает ее габариты и стоимость.

За последние годы в зарубежной литературе опубликованы данные об использовании в ЭЛ индикаторах люминофоров, возбуждаемых постоянным током (люминофоры постоянного тока) [4, 5]. Приводимые результаты исследований позволяют надеяться на создание ЭЛ приборов, возбуждаемых постоянным током с высокой яркостью, стабильностью и контрастностью.

Целью проведенной работы являлось изготовление и исследование характеристик герметизированных ЭЛ матричных индикаторов, возбуждаемых постоянным током.

Нами использовались порошковые электролюминофоры постоянного тока, излучающие в желтой области спектра и представляющие собой частички сульфида цинка, диаметром до 1 мкм, поверхность которых обогащалась медью.

Люминофоры постоянного тока значительно отличаются от люминофоров, возбуждаемых переменным током (люминофоров переменного тока), что ведет к существенным отличиям в технологии изготовления ЭЛ индикаторов постоянного тока по сравнению с технологией изготовления индикаторов переменного тока.

Главным отличием является необходимость электрической "формовки" нанесенного электролюминоесцентного слоя.

В первый момент при приложении возбуждающего напряжения из-за наличия проводящей фазы из Cu, S на поверхности зерен ZnS возникает большой ток, свечения при этом не наблюдается. С увеличением прикладываемой мощности наступает момент, когда ток понижается, а у анода появляется свечение. В дальнейшем, при увеличении напряжения плотность тока временно возрастает, затем наступает спад тока, а яркость ЭЛ элемента увеличивается. Итак, в процессе "формовки" сопротивление люминофора увеличивается, ток падает, а яркость возрастает. Предполагаемый механизм "формовки" описан в литературе [3,4].

Интересно отметить, что отформованная часть составляет примерно 3% от полной толщины слоя люминофора [4]. Остальная часть слоя люминофора сохраняет высокую поверхностную проводимость. Это приводит к тому, что большая часть напряжения питания приходится на отформованный слой, что является существенным преимуществом электролюминофоров постоянного тока, поскольку яркость электролюминоесцентного свечения сильно зависит от напряженности поля.

Нами опробовано несколько способов нанесения электролюминоесцентных слоев постоянного тока: осаждение, пульверизация, электрофорез, шелкография. В настоящее время наилучшие результаты получены на слоях, изготовленных методом шелкографии.

Отработка технологии нанесения слоев и исследование их электрических характеристик проводилась на трехполосных индикаторах. Полоски создавались травлением прозрачного электрода из пленки двуокиси олова.

На рис. 1 показана конструкция такого индикатора.

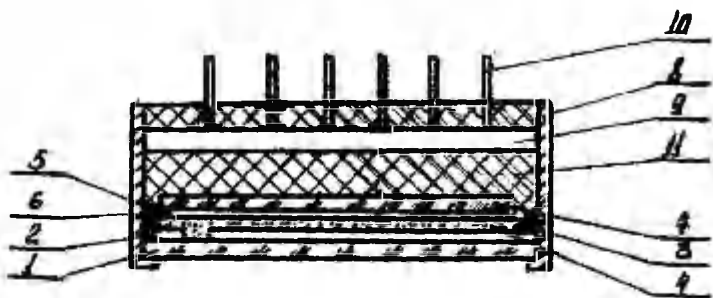


Рис. 1. Конструкция электролюминесцентного индикатора постоянного тока: 1 - стеклянная подложка; 2 - токопроводящая пленка; 3 - инварные шины; 4 - электролюминесцентный слой; 5 - алюминиевый электрод; 6 - контактная паста; 7 - стеклянная пластина; 8 - корпус; 9 - колодка; 10 - металлические выводы; 11 - заливочный компаунд.

В качестве связующего опробовались карбамидные смолы, бутилметакрилат, метилметакрилат, производные целлюлозы и некоторые другие материалы в соответствующих растворителях.

При подготовке и проведении опытов использовались методы оптимального планирования эксперимента [6].

За функцию отклика (γ) принята яркость (B) индикаторов. Имевшиеся данные позволили предположить, что яркость электролюминофоров постоянного тока зависит от типа порошка, от материала связки и ее процентного содержания, от средней мощности формовки, от толщины электролюминесцентного слоя.

Эксперимент проводился на порошке одной партии, с одинаковым количеством связки на основе метилметакрилата. Поэтому нами выбраны два фактора, влияющие на яркость: средняя мощность формовки (X_{01}) и толщина электролюминесцентного слоя (X_{02}).

Выбрана следующая область изменения влияющих факторов: средняя мощность формовки $X_{01} = 1,9 \pm 0,1$ Вт, толщина электролюминесцентного слоя $X_{02} = 40 \pm 5$ мкм.

По методике, описанной в [6], вначале была подтверждена воспроизводимость опытов.

Для получения уравнения, связывающего функцию отклика (яркость) с влияющими факторами X_{01} и X_{02} в указанной выше локальной области факторного пространства применялся метод полного факторного эксперимента [6].

Полный факторный эксперимент - это система опытов, содержащая все возможные неповторяющиеся комбинации уровней варьирования факторов.

Зависимость $Y = f(X_{01}, X_{02})$ ищут в виде уравнения регрессии $y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2$ (I) где b_0, b_1, b_2 - коэффициенты регрессии.

Для удобства вычисления коэффициентов регрессии все факторы в ходе полного факторного эксперимента варьируются на двух уровнях, соответствующих значениям кодированных переменных +I и -I. Кодированные переменные

$$X_1 = \frac{X_{01} - X_{0I}}{\Delta X_1} \quad \text{и} \quad X_2 = \frac{X_{02} - X_{02}}{\Delta X_2} .$$

Матрица планирования и результаты полного двухфакторного эксперимента представлены в таблице I.

Таблица I.

Результаты полного двухфакторного эксперимента

Номер опыта	Факторы				Функция отклика		\bar{y}
	X_1	X_2	X_{01} (см)	X_{02} (мм)	y_1 (кд/м ²)	y_2 (кд/м ²)	
1	- I	- I	1,8	35	53	55	54
2	+ I	- I	2,0	35	55	57	56
3	- I	+ I	1,8	45	34	35	34,5
4	+ I	+ I	2,0	45	35	33	34

Проведенные расчеты дали следующие значения коэффициентов регрессии: $b_0 = 44,62$; $b_1 = 0,375$; $b_2 = -39$.

Оценка значимости коэффициентов регрессии, проведенная по методике, описанной в [6], показала, что значимыми в уравнении (I) являются коэффициенты b_0 и b_2 . Искомое уравнение имеет вид: $y = 44,62 - 39X_2$. (2)

Проверка адекватности уравнения показала, что полученное уравнение адекватно.

Таким образом, в указанной области изменения факторов яркость слоев, изготовленных из люминофоров данной партии с метилметакрилатной связкой, линейно зависит от толщины электролюминоесцентного слоя.

Поскольку качество индикаторов определяется не только яркостью, но и стабильностью, то, в дальнейшем, на базе полученной экспериментально-статистической модели ЭЛ индикатора постоянного тока необходимо провести оптимизацию процесса изготовления электролюминоесцентных приборов постоянного тока.

Из уравнения (2) увеличение толщины слоя свыше 40 мкм приводит к уменьшению яркости, а кроме того, и к увеличению расхода люминофора. В то же время уменьшение толщины слоя ниже 35 мкм представляется нецелесообразным, т.к. возникают определенные технологические трудности при нанесении равномерных слоев такой толщины.

Более высокие яркости получены при использовании в качестве связующего лака на основе этилцеллюлозы.

Были изготовлены и исследованы в непрерывном и импульсном режимах ЭЛ герметизированные индикаторы с толщиной ЭЛ слоя 35-40 мкм.

В начале процесса "формовки" к слою прикладывалось напряжение 20-30 В, конечное напряжение "формовки" - 100 В.

Лучшие результаты на этилцеллюлозе составили 200-210 кд/м² при напряжении питания 100 В, что на порядок выше яркости ЭЛ индикаторов, возбуждаемых переменным напряжением.

Вольтаркостная характеристика отформованного герметизированного индикатора представлена в логарифмическом масштабе на рис. 2. В исследованном диапазоне напряжений вольтаркостная характеристика может быть представлена зависимостью $B = AU^n$, где B - яркость; A - постоянная; n - коэффициент нелинейности; U - амплитуда возбуждающего напряжения.

Показатель нелинейности принимает значения 7-8, что в два раза выше значений " n " для ЭЛ индикаторов переменного тока.

В импульсном режиме амплитуда возбуждающего напряжения превышала конечное напряжение "формовки".

Зависимость интегральной яркости $B_{\text{инт}}$ от длительности τ возбуждающего импульса $B_{\text{инт}} = \int_0^{\tau} f(t) dt$ представлена на рис. 3.

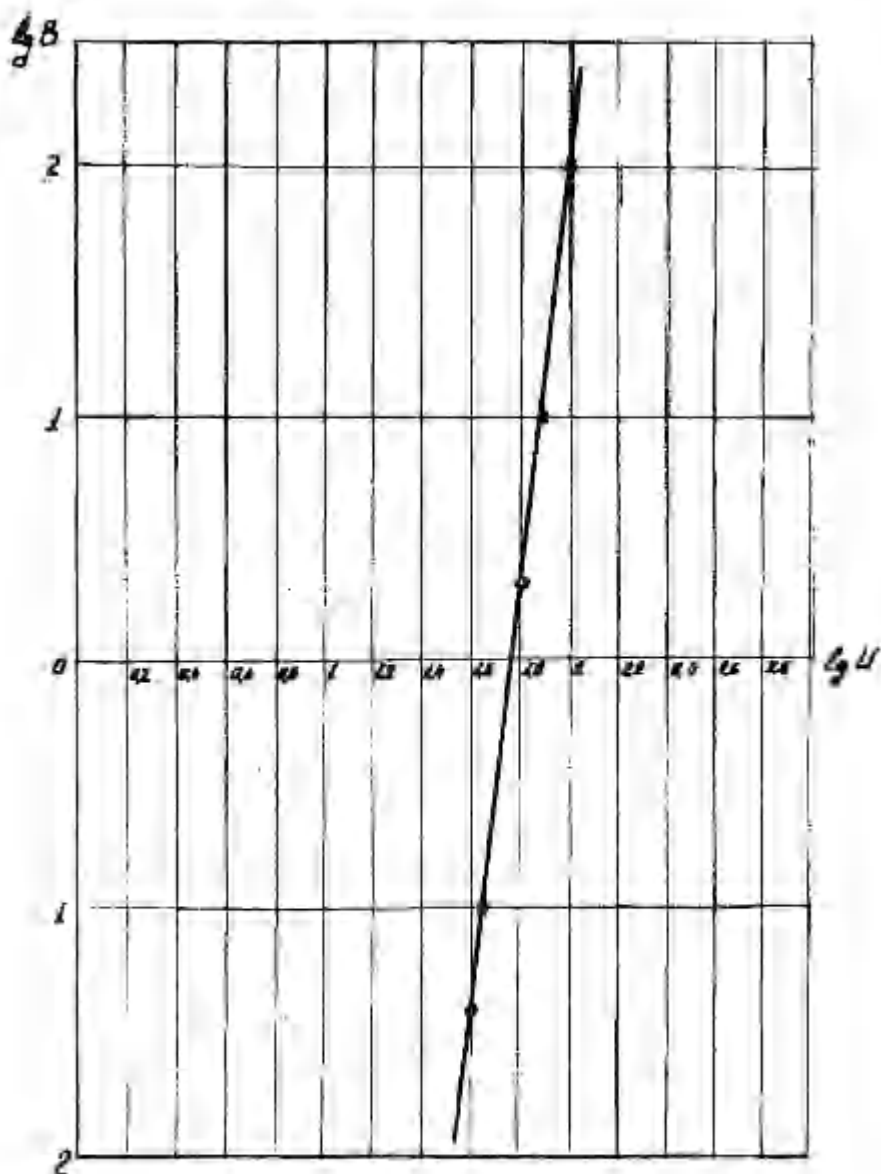


Рис. 2. Вольтеркостная характеристика в непрерывном режиме возбуждения

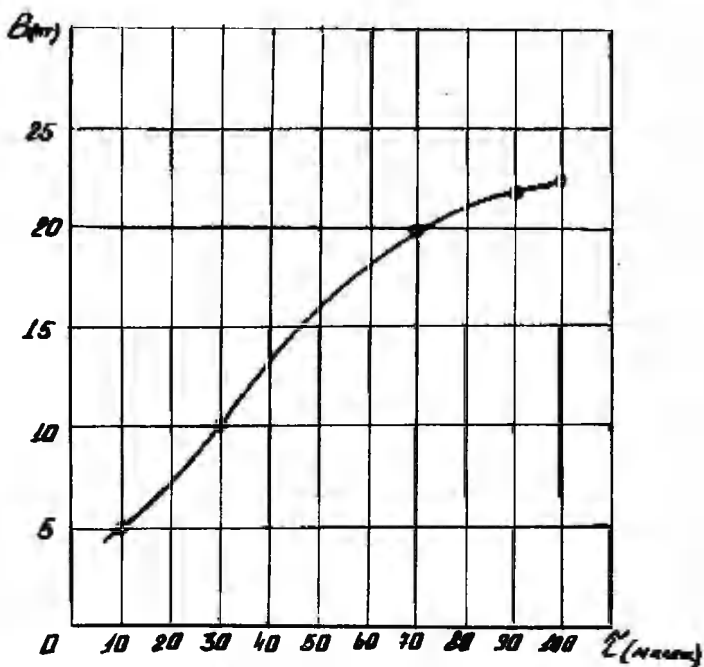


Рис. 3. Зависимость яркости от длительности возбуждающего импульса

Амплитуда возбуждающего напряжения $U = 130$ В, частота следования импульсов $f_{\text{след}} = 300$ Гц. Из графика $B_{\text{кнт}} = f(\tau)$ видно, что в области изменения τ от 10 до 70 мкс яркость линейно растет с увеличением длительности импульса питающего напряжения. При длительностях импульса питающего напряжения выше 70 мкс этот рост замедляется. График зависимости $B_{\text{кнт}}$ от частоты следования ($f_{\text{след}}$) при длительности импульса $\tau = 20$ мкс и амплитуде возбуждающего напряжения $U = 130$ В представлен на рис. 4. С увеличением $f_{\text{след}}$ яркость увеличивается.

Вольтяркостная характеристика в режиме $\tau = 20$ мкс и $f_{\text{след}} = 200$ Гц изображена на рис. 5.

После анализа полученных зависимостей был выбран рабочий импульсный режим $\tau = 20$ мкс; $f_{\text{след}} = 200$ Гц; $U = 200$ В, который обеспечивает начальную яркость 20–30 кд/м² при скваз-

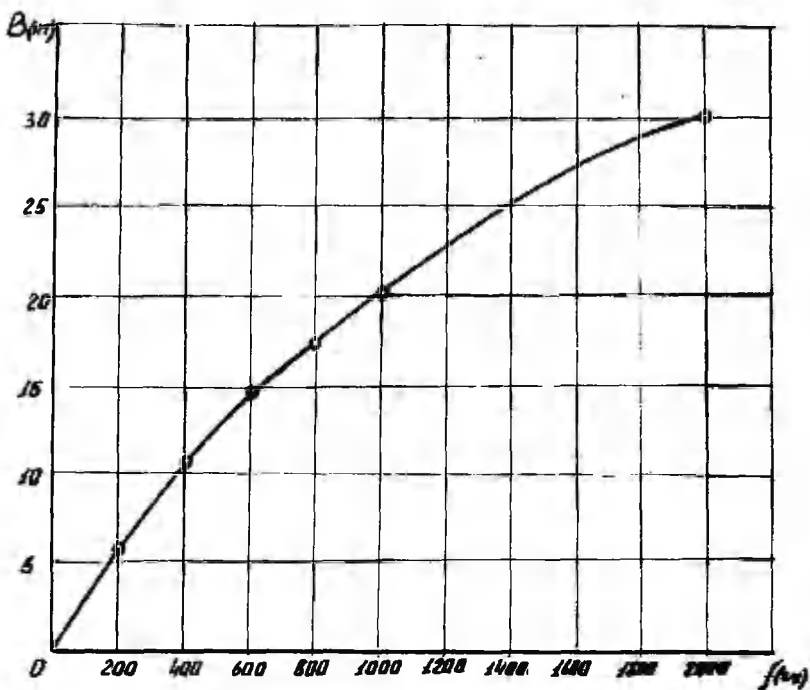


Рис. 4. Зависимость яркости от частоты следования

ности $Q = 250$. Пробивное напряжение в этом режиме $U_{\text{проб}} \geq 400\text{В}$.

После работы в непрерывном режиме в течение 500 часов яркость изготовленных индикаторов постоянного тока составила 0,6 от начальной яркости. Коэффициент нелинейности за это время не изменился.

Показано, что яркость электролюминесцентных индикаторов постоянного тока на порядок выше яркости электролюминесцентных индикаторов переменного тока, а их нелинейность в 2-3 раза превышает нелинейность электролюминесцентных индикаторов переменного тока. Это позволяет изготавливать дешевые и

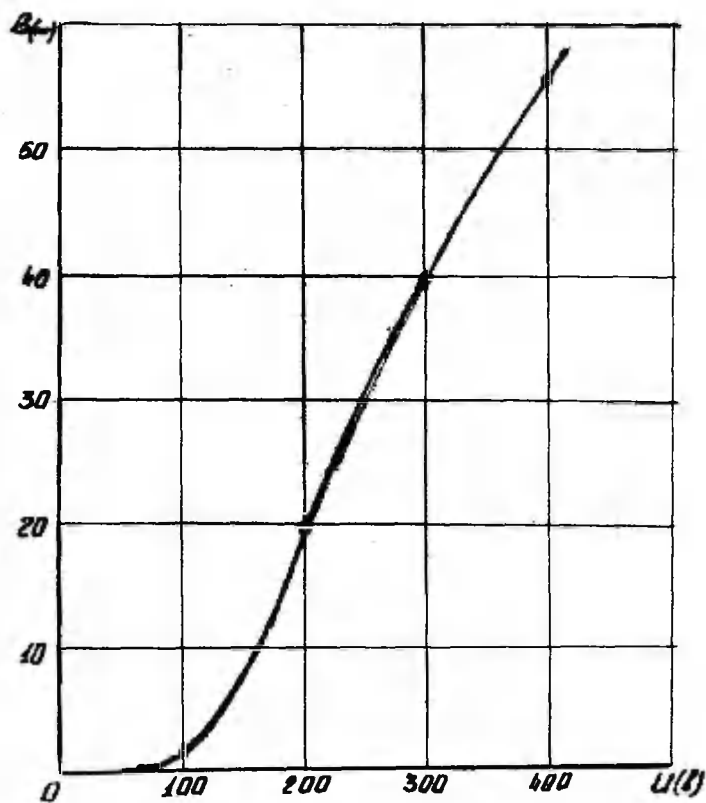


Рис. 5. Вольтаркостная характеристика при импульсном возбуждении

качественные электролюминесцентные приборы постоянного тока, возбуждаемые электронным матричным способом.

Литература

1. Лямичев И.Я., Назаров Э.И. Электронная промышленность, № 10, 1974.
2. Караченцев А.Я. и др. В сб.: "Материалы Всесоюзной конференции по применению электролюминесценции в народном хозяйстве", Черновцы, изд. ЧГУ, 1971.
3. Kasan B. IEEE Trans. Comm. Electron, 21, № 3, 1975.
4. Veicht A. et al. Proc. IEEE, 61, № 7, 1973.
5. Каварада Х., Осима Н. ТИИЭР, № 7, 134, 1973.
6. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии, "Химия", 1975.

DIRECT CURRENT ELECTROLUMINESCENT MATRIX DISPLAY

Z. Baranova, V. Ovchinnikov

S u m m e r y

The description of a hermetic electroluminescent display screen excited by dc current is presented. The characteristics of screens under continuous and pulse excitation are adduced. The screens designed have the brightness of about an order of magnitude and the coefficient of nonlinearity of 2-3 times higher compared to those for conventional electroluminescent screens excited by ac current.

К ВОПРОСУ О ГЕРМЕТИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИНДИКАТОРОВ

И.М. Дубовицкая, Б.Н. Федина, К.А. Ильмоя

Исследуется влияние растворителей на скорость старения герметизированных ЭЛК. Делается вывод, что растворители, способные давать ассоциаты, приводят к ускоренному старению ЭЛК.

На современном этапе развития полупроводниковой техники для защиты электролюминесцентных индикаторов от влияния внешней среды широко используются органические смолы и высокомолекулярные материалы, однако проблема герметизации ЭЛК до сих пор остается нерешенной.

Защитный материал должен удовлетворять многим требованиям: обладать определенной величиной адгезии, механической и термической прочностью, малой влаго- и газопроницаемостью, высокими электроизоляционными свойствами и т.п.

Цель настоящей работы - показать, что кроме воды существует и ряд других растворителей, снижающих яркость свечения. Вода, как фактор, определяющий старение, должна лишь занять определенное место на шкале растворителей. Выделяя одну воду из семейства растворителей, можно, оберегаясь влаги, "загрязнять" ЭЛК не менее опасными компонентами.

Разрешение этих вопросов носит не только прикладной характер - защита от влияния среды, но и позволяет приблизиться к раскрытию механизма процесса старения ЭЛК.

Почти все работы, посвященные герметизации, направлены на защиту полупроводниковых приборов только от влияния воды. Такая постановка вопроса приобретает однобокость и приводит к поиску материалов только с лучшими влагозащитными свойствами. Однако влага - вода является одним из компонентов среды вообще и растворителем в частности.

Вопрос защиты порошковых электролюминесцентных индикаторов (ЭЛИ) надо рассматривать в комплексе, т.е. как защиту от влияния внешней среды, где под средой следует подразумевать

не только влагу, но и растворители, применяемые для приготовления связующего или герметика, активность групп в связующем, активность воздушной среды в корпусах со свободным внутренним объемом [1] и т.д.

Для монолитных корпусов основное влияние внешней среды сводится к непосредственному контакту герметизирующего материала с поверхностью ЭЛИ и суммируется с влиянием лака связующего [1].

Для корпусов со "свободным внутренним объемом" влиянию внешней среды следует уделять особое внимание.

Объектом нашего исследования служили электролюминесцентные конденсаторы (ЭЛК) с электролюминофором ЭД-510 в органическом связующем ЭП-096. Герметизацию по периметру между стеклами осуществляли оклеивающей композицией на основе смолы ЭД-5.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что ЭЛК в стеклополимерном корпусе со "свободным внутренним объемом", не покрытым защитным лаком (кривой 1), показал лучшие эксплуатационные характеристики по сравнению с ЭЛК, покрытыми защитными лаками.

Если считать влагу единственной причиной старения, то образцы с дополнительным покрытием должны быть лучше герметизированы, а, следовательно, лучше защищены от влияния влаги и проявлять при этом большую стабильность. Однако, как видно из рис. 1, все выглядит как раз наоборот.

Остается сделать вывод о влиянии на старение растворителей, оставшихся как в лаке связующего, так и в лаке покровного слоя. Защитное покрытие образовало своеобразную ловушку и тем самым затруднило десорбцию паров растворителя из связующего в свободный объем, что увеличило контакт последнего с люминофором.

Дополнительным подтверждением вышесказанного может служить приведенная на рис. 2 зависимость скорости старения от различного уровня относительной влажности. Представленная в табл. 1 зависимость в координатах $\lg(\frac{B_0}{B_t} - 1) / \lg t$ дает представление об относительной величине скоростей старения. Чем больше угол наклона, тем больше скорость старения (см. таблицу 1).

Естественно, с уменьшением процентного содержания влажности стабильность улучшается, однако не настолько чувствительно, как в случае, когда образец находится под вакуумом

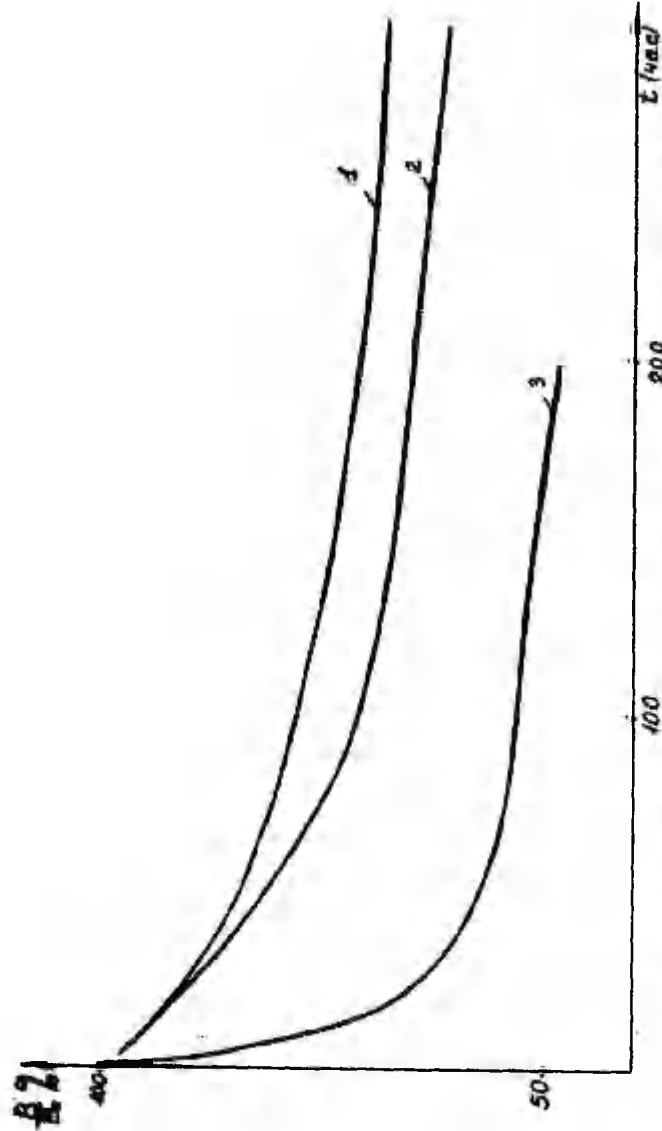


Рис. 1. Кривые сужения ЗЛП "Со свободным внутренним объемом" ($\mu = 220$ В, $f = 400$ гп): 1 - без покрытия; 2 - покрытие лаком ЛЭС-23х; 3 - покрытие лаком ЗП-036

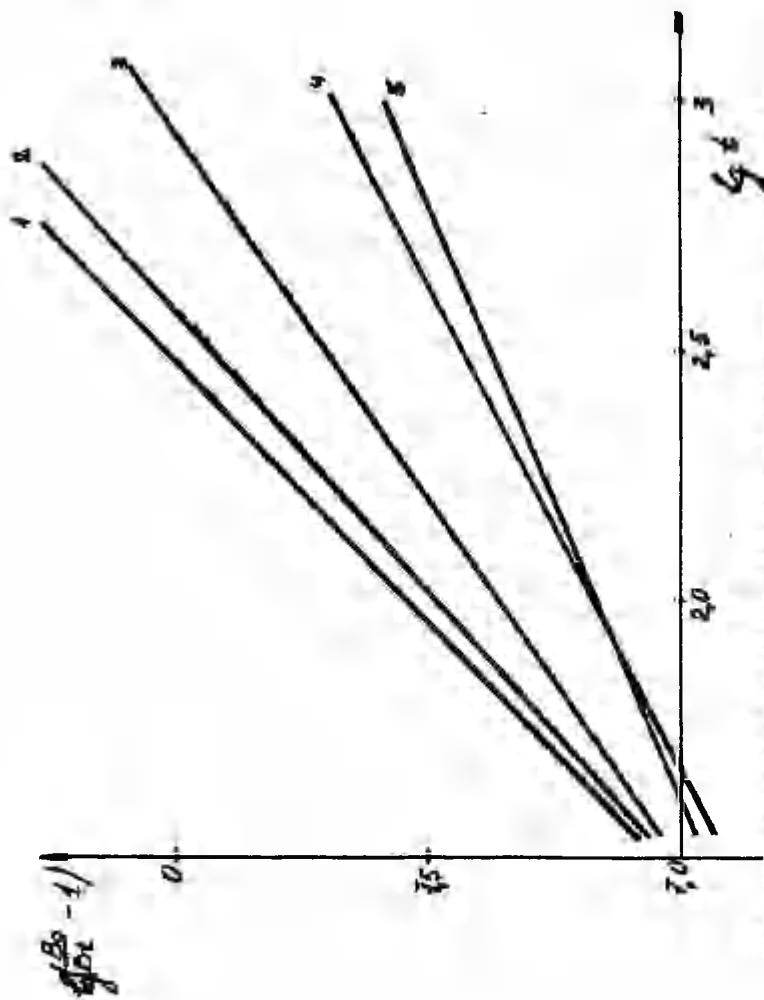


Рис. 2. Зависимость скорости реакции v от относительной концентрации (x): 1 - 60; 2 - 45; 3 - 15; 4 - 0; 5 - под вакуумом.

Таблица I

Относительные величины углов наклона прямых в координатах

$$\lg \left(\frac{B_0}{B_t} - 1 \right) / \lg t$$

Уровень относительной влажности, %	$\lg \alpha$
60	1.00
45	0.93
15	0.74
0	0.53
вакуум	0.45

(прямая - 5), где осуществлялась откачка не только паров воды, но и растворителей.

Растворители нелегко покидают растворенный в них высокомолекулярный продукт, даже при довольно жестких условиях сушки. Так, например, электролюминесцентные конденсаторы, приготовленные на базе лака ЭП-096 и высушенные в вакууме (1,5 часа при 150°), содержат почти весь букет растворителей, который был взят как в процессе приготовления лака, так и в процессе доведения его до определенной вязкости. Подтверждением этого служит показанная на рис. 3 хроматограмма исходного лака (кривая 1) и вытяжка паров из готового ЭЛК, помещенного в замкнутый стеклянный сосуд (кривая 2). Кривая 2 была получена при $t^{\circ} = 160^{\circ}$, инициирующей разложение комплексов растворителей. Разница между кривыми 1 и 2 состоит в основном лишь в высоте пиков, определяющих количество растворителей и исходных веществ лака.

Нами это положение было подтверждено на разборном конденсаторе путем подбора растворителей, способных давать ассоциаты (диметилформамид (ДМФА) + вода) и (пиридин + вода). Для исследования влияния растворителей на скорость старения ЭЛК готовилась 30% суспензия лимнофора (ЭЛ-530) в 2,5% растворе полиметилметакрилата в "сухом" толуоле.

К суспензии добавлялись незначительные равные молярные количества (см. табл. 2) выбранных растворителей. Испытание проводили при напряжении 220 в и частоте 1300 гц в разборном конденсаторе.

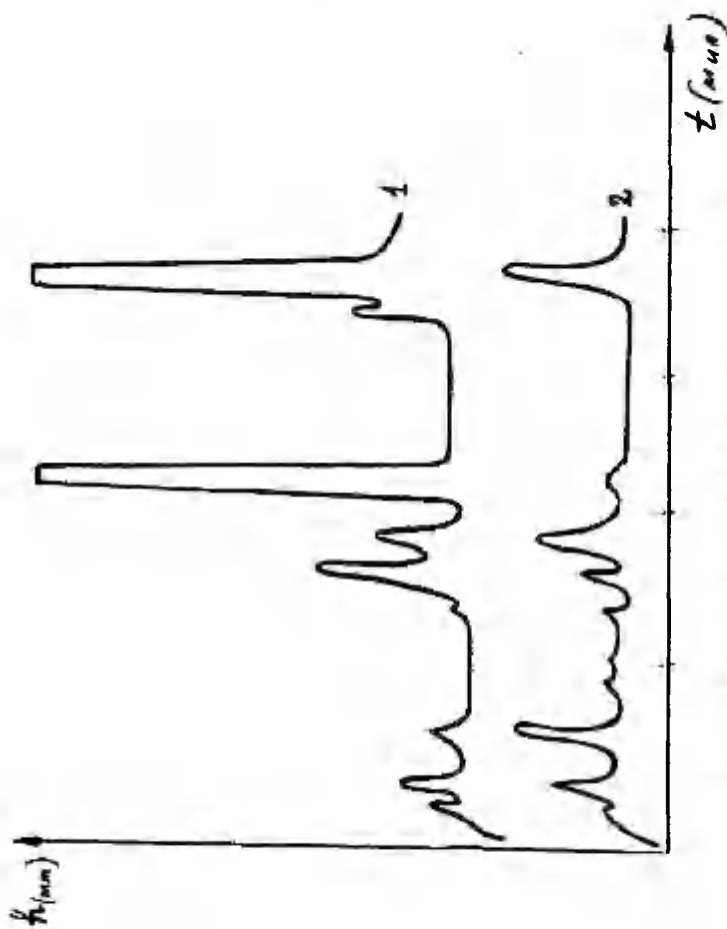


Рис. 3. Хроматограммы лакказы 3П-096 (1) и водная вытяжка из 3П-096, приготовленного на базе лакказы 3П-096 (2)

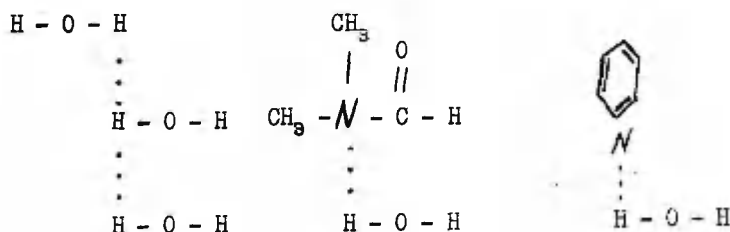
Таблица 2

Зависимость скорости спада яркости
от природы растворителя

Растворители	Мол. вес ра- створи- телей	Концентрация (процентная) (%)	Концентрация (молярная) (M)	Скорость спада яр- кости нт/мин
1. Вода	18	0,52	0,288	3,1
2. ДМФА	73	2,10	0,288	1,4
3. Пиридин	79	2,27	0,288	2,0
4. ДМФА+H ₂ O	73+18	(1,05+0,26)	(0,144+0,144)	14,0
5. Пиридин + + H ₂ O	79+18	(1,135+0,26)	(0,144+0,144)	6,2
6. Ацетон	58	1,67	0,288	-
7. Метанол	32	0,92	0,288	-
8. Бутилацетат	116	3,34	0,288	-
9. Стирол	104	3,00	0,288	-

Представляет интерес ускоренное старение (рис. 4 и 5), т.е. резкий спад яркости в первые минуты. Такое старение может быть всецело отнесено к химическому влиянию растворителя на люминофор, исключая другие побочные факторы.

Особого внимания заслуживает влияние на старение смеси ДМФА + вода и пиридина + воды, которые в 3-5 раз ускоряют процесс спада яркости по сравнению с чистыми растворителями. Свойство этих растворителей образовывать аддукты между собой или друг с другом



и тем самым изменять их химическую активность, служит причиной воздействия последних на люминофор [2].

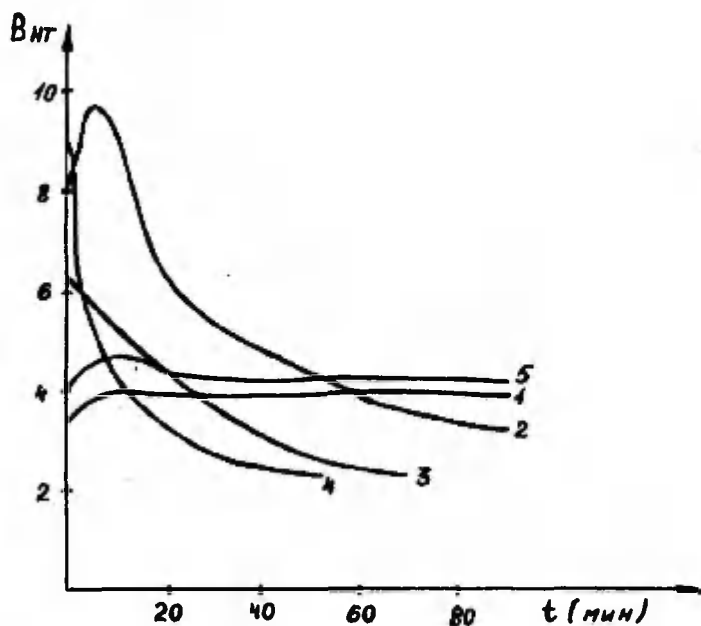


Рис. 4. Кривые старения суспензии люминофора в 2,5% растворе полиметилметакрилата (кривая I), к которой добавлены равные молярные количества: 2 - воды; 3 - диметилформамида; 4 - диметилформамида + воды; 5 - бутилацетата.

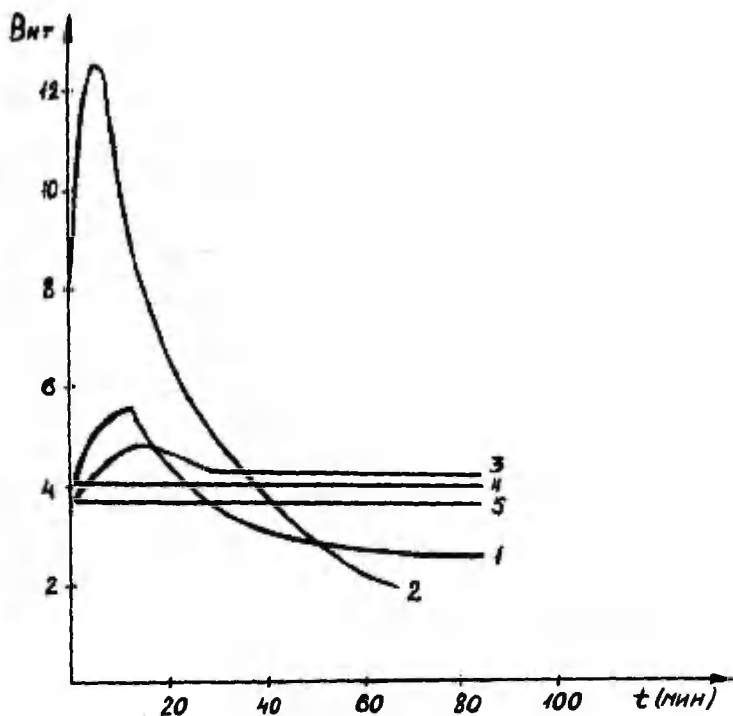


Рис. 5. Кривые старения суспензии люминофора в 2,5% растворе полиметилметакрилата, к которой добавлены равные молярные количества: 1 - пиридина; 2 - пиридина + воды; 3 - ацетона; 4 - метанола; 5 - стирола.

В В О Д Ы

1. Проведенные исследования показывают, как важно учитывать взаимовлияние отдельных компонентов, входящих в ЭЛИ, не только для поиска материалов, способных обеспечить лучшие эксплуатационные характеристики, но и для раскрытия причин старения и усовершенствования технологии изготовления последних.

2. Для поиска средств борьбы против старения ЭЛИ необходима количественная оценка воздействия отдельных классов растворителей на старение люминофора, а также разработка технологии удаления их в процессе приготовления и эксплуатации ЭЛИ.

Литература

1. Дубовицкая И.М., Тальвинсте Э.К., Танник А.А. Ученые зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 271, с. 112.
2. Федына В.Н. "О причинах старения ЭЛК". "Светотехника", № 11, 1975.

ON THE SEALING OF ELECTROLUMINESCENT INDICATORS

I. Dubovitskaya, V. Fedyna, K. Ilmeja

S u m m a r y

The influence of solvents on the ageing rate of hermetically sealed electroluminescent capacitors is investigated. On the basis of experimental results obtained a conclusion is drawn that the solvents giving rise to formation of associates lead to the acceleration in the ageing of electroluminescent capacitors with powdered luminophore.

ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ВЛАГОСТОЙКОСТЬ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

И.М. Дубовицкая, И.Г. Казарин, В.С. Степанский

Приводятся экспериментальные данные по влиянию защитных покрытий и скорости напыления диэлектрика (GeO) на влагостойкость конденсаторов. Даются рекомендации по повышению стабильности конденсаторов во влажной среде.

Стабильность тонкопленочных микросхем зависит от технологических особенностей напыления [1-3]. Нами исследовалось влияние на влагостойкость тонкопленочных конденсаторов таких параметров, как скорость напыления и толщина пленки диэлектрика. Конденсаторы с диэлектриком из монооксида германия и алюминиевыми обкладками изготавливались на установке УВР-2 при вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., расстояния между подложкой и испарителем 100 мм.

Перед напылением ситаловая подложка подвергалась ионной очистке в течение 15 минут. Для определения стабильности параметров конденсаторов в зависимости от влияния внешней среды они выдерживались в течение 3-х месяцев на воздухе при нормальных условиях. Большинство конденсаторов (около 97%) как с защитной пленкой, так и без нее изменили свою первоначальную емкость не более, чем на 3%. Потери в конденсаторах за 3 месяца увеличились не более, чем в 2 раза. В ходе дальнейших испытаний в камеру влаги, где поддерживалась 98%-ная относительная влажность при $t = 20^\circ C$, были помещены различные партии конденсаторов (по 20 образцов в каждой партии).

Партии отличались друг от друга тем, что диэлектрические пленки конденсаторов имели различную толщину и напылялись с различными скоростями. Кроме того, защитная пленка, которая получалась в результате напыления AlF_3 , также имела неодинаковую толщину.

Рассматривая отклонение емкости конденсатора от исходной, (рис. 1) было замечено, что незащищенные конденсато-

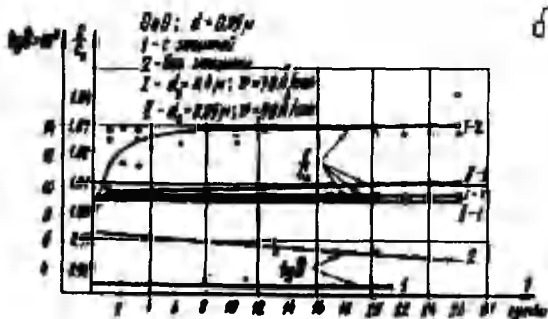
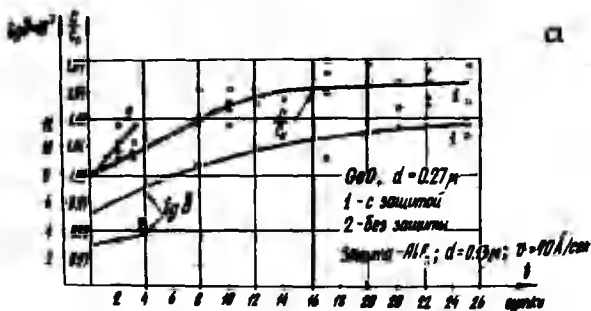


Рис. 1а, б. Изменение емкости и тангенса угла потерь конденсаторов на основе моноксида германия во влажной среде.

ры (2) с тонким диэлектрическим слоем GeO_2 толщиной 0,27 мкм быстро вышли из строя. Конденсаторы (1) с диэлектрическим слоем той же толщины были защищены пленкой AlF_3 толщиной 0,13 мкм, и за месяц пребывания их во влажной атмосфере изменение емкости составило 3,6%, тангенс при этом увеличился в 3 раза. По-видимому, толщина защитного покрытия оказалась недостаточной для защиты от воздействия влаги. На рис. 1б показано изменение емкости конденсаторов, имеющих толщину диэлектрической пленки GeO_2 0,85 мкм. Партия конденсаторов, диэлектрическая пленка которых напылялась со скоростью

INFLUENCE OF PROTECTIVE LAYER ON THE DAMP RESISTANCE OF THIN FILM CAPACITORS

I. Dubovitskaya, I. Kasarin, V. Stepaneky

S u m m a r y

The influence of sputtering rate and the thickness of protective layer on the damp resistance of thin film capacitors is investigated. Germanium monoxide as a dielectric is tested in these capacitors. Aluminium fluoride as a material for protective layer was used. The results obtained permit to advise AlF_3 as a protective layer for micro-schemes.

Опечатки

В статье Б.И. Болтакса "Процессы диффузии в полупроводниках и деградация (старение) полупроводниковых структур", опубликованной в "Трудах по электролюминесценции У" (Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 379, Тарту, 1976, с. 3-19) допущены следующие опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
3	8 снизу	периоду	частоте
3	7 -"-	10^{13}	10^{13}
4	1 -"-	соединения	состояния
5	7 сверху	Косеко	Косенко
9	15 -"-	... в металлах, во многих случа- ях в полупровод- никах в металлах, а во многих случаях и в полупроводниках ..
10	16 снизу	$u_{эф} = n \ell_n \sigma_{in}$	$u_{эф} = n \ell_n \sigma_{in} u_0$
10	14 -"-	$u_{эф} = \rho \ell_p \sigma_{ip}$	$u_{эф} = \rho \ell_p \sigma_{ip} u_0$, где $u_0 = \frac{E}{kT}$.
10	9 -"-	В области носи- телей ...	В области больших концентраций носи- телей ...

СОДЕРЖАНИЕ

Таммик А.-А.А., Тигане И.Ф., Фляй- шер Л.Ю. Об изготовлении пленок сульфида цинка	3
Tammi k, A.-A., Tigane, I., Flei- scher, L. On the preparation of zinc sulphide layers. Summary.....	7
Отс А., Ребане К.-С. Парамагнитные центры в прессованных электролюминофорах ZnS-Cu	8
O t s, A., R e b a n e, K.-S. Paramagnetic centers of pressed ZnS-Cu electroluminescent powders. Summary.	18
Тальвисте Э.К. Модель многоступенчатого туннелирования в широких барьерах	19
T a l v i s t e, E. Multi-step tunneling in wide barriers. Summary.	31
Мейлер Б.Л., Рейнхольм А.А. Струк- тура приконтактной области Ni-Si.....	32
M e i l e r, B., R e i n h o l m, A. The structure of Ni-Si contact interface. Summary.	43
Бьюб Р., Васильченко В., Фарен- брук А., Разработка и применение гетеро- переходов CdS-CdTe для преобразования солнеч- ной энергии	44
B u b e, R., V a s i l o h e n k o, V., F a h r e n- b r u c h, A. Elaboration and using of CdS-CdTe heterojunctions for solar energy conversion. Summary.	49
Ребане К.-С.К., Соо В.В. Температурная за- висимость яркости ZnS-Cu, Co фосфоров	50
R e b a n e, K.-S., S o o, V. Temperature dependen- ce of luminescence of ZnS-Cu, Co. Summary.....	54
Тальвисте Э.К., Таммик А.-А.А., Дрма Э.Л. Некоторые особенности люминесцен- ции порошковых ZnS-электролюминофоров при перио- дическом механическом возбуждении	55

Talviste, E., Tammi, A.-A., Yurga, E. Some peculiarities of luminescence of powdered ZnS-electroluminophors under periodic mechanical excitation. Summary.	66
Матизен Л.Д., Тальвисте Э.К., Там- мик А.-А.А. О роли поверхности в старении электролюминофоров	67
Matisen, L., Talviste, E., Tammi, A.-A. On the role of surface in ageing of elect- roluminophors. Summary.....	78
Казанкин О.Н., Королев А.Л., Пара- нин Г.А., Пекерман Ф.М. Свечение лю- минофоров ZnS-Mn-Cu при возбуждении постоянным напряжением и униполярными прямоугольными импуль- сами напряжения	79
Kazan'kin, O., Korolev, A., Paragin, G., Pekserman, F. Luminescence of ZnS. Mn-Cu phosphors excited by a constant voltage and unipolar rectangular pulsed voltage. Summary	87
Баранова З.В., Овчинников В.И. Элект- ролюминесцентные матричные индикаторы, возбужда- емые постоянным током	88
Baranova, Z., Ovchinnikov, V. Direct current electroluminescent matrix display. Summary	97
Дубовицкая И.М., Федина Б.Н., Ильмоя К.А. К вопросу о герметизации электролюминесцен- тных индикаторов	98
Dubovitskaya, I., Fedina, V., Ilmo- ja, K. On the sealing of electroluminescent in- dicators. Summary	107
Дубовицкая И.М., Казарин И.Г., Сте- панский И. В.С. Влияние защитного покрытия на влагостойкость тонкопленочных конденсаторов	108
Dubovitskaya, I., Kazarin, I., Ste- pan'sky, V. Influence of protective layer on the damp resistance of thin film capacitors. Summary	111
Опечатки, замеченные в "Трудах по электролюминесценции У"	112

Об изготовлении пленок сульфида цинка
А.-А.А. Тахмиз, И.Ф. Тигане, Л.Ю. Фляйшер.
Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412,
Тарту, 1977, с. 3-7.

В работе исследованы возможности изготовления пленок ZnS методом реактивного испарения в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Тор на поверхность (III) кремния в интервале температур подложки $140 + 160^\circ C$. Разработана и изготовлена соответствующая аппаратура. Структура полученных пленок исследована на электронном микроскопе УЭМВ-100 К методом дифракции электронов "на отражение". При оптимальной температуре подложки ($150^\circ C$) получены текстурированные пленки ZnS с кубической структурой.

Илл. - 1. Библ. - 4 назв.

Парамагнитные центры в прессованных электролюминофорах $ZnS-Cu$. А. Отс, К.-С.К. Ребане. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, стр. 8-18.

В прессованных под давлением $2000-10000 \text{ кг/см}^2$ и облученных рентгеновскими лучами электролюминофорах ЭЛ-515 существуют парамагнитные центры захвата, стабильные до $300^\circ K$. Кинетика изотермической релаксации их аналогична кинетике изотермической релаксации световой суммы вспышки. Обсуждается природа этих центров и их роль в старении электролюминофоров.

Илл. - 5. Библ. - 16 назв.

Модель многоступенчатого туннелирования в широких барьерах. Э.К. Тальвисте. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 19-31.

Рассматривается модель туннелирования носителей через широкий барьер, в котором имеется большое количество локальных уровней, распределенных равномерно по энергии и по координате. Учитывается обмен носителей между локальными уровнями путем туннелирования и тепловых пересбросов. Проведено сравнение вычисленных зависимостей проникновения через барьер от напряженности приложенного поля и температуры с экспериментальными результатами по предпробойной электролинии-несценции.

Илл. - 4. Библ. - 13 назв.

Структура приконтактной области *Ni-Si*. Б.Л. Мейлер, А.А. Рейнхольд. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 32-43.

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследована структура переходной области, образующейся при химическом никелировании и последующей термообработке поверхности эпитаксиальных пленок кремния.

Исследована кинетика образования и морфология переходного слоя *Ni-Si* в зависимости от температуры, времени термообработки, а также от количества циклов никелирование - термообработка.

Показана, что термообработка при температуре выше 750°C приводит к образованию на границе *Ni-Si* эпитаксиально растущих частиц *NiSi₂*.

Предложен режим никелирования, позволяющий получать качественные омические контакты к эпитаксиальным пленкам кремния.

Илл. - 9. Библ. - 6 назв.

УДК 537.311.33

Разработка и применение гетеропереходов $CdS-CdTe$ для преобразования солнечной энергии. Р. Бьюб, В. Васильченко, А. Фаренбрук. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 44-49.

С целью получения эффективных элементов для преобразования солнечной энергии изучались свойства пленок $CdTe$, полученных методом близкого переноса, а также гетеропереходы $n-CdS-p-CdTe$. Без оптимизации удельного сопротивления, толщины пленки и размеров зерен была получена эффективность 4%, напряжение холостого хода 0,56 В при солнечном освещении.

Илл. - 3. Библ. - 3 назв.

УДК 535.37:548.736

Температурная зависимость яркости фосфоров. К.-С.К. Ребане, В.В. Соо. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 50-54.

Показано, что при изменении в $ZnS-Cu,Co$ концентрации Co от 10^{-6} до 10^{-4} г/г на кривых концентрационной зависимости яркости появляется слабый максимум при концентрациях Co , равных концентрации Cu . Этот максимум выступает лучше при высоких температурах. Анализ кривых концентрационного тухления при разных температурах и кривых температурного тухления фосфоров, содержащих разные концентрации кобальта, позволил выдвинуть гипотезу о появлении излучающих донор-акцепторных пар в этих фосфорах.

Илл. - 2. Библ. - 5 назв.

Некоторые особенности люминесценции порошковых ZnS -электролюминофоров при периодическом механическом возбуждении. Э.К. Тальвисте, А.-А.А. Таммик, Э.Л. Юрма. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та вып. 412, Тарту, 1977, с. 55-66.

Слои порошковых электролюминофоров $ZnS \cdot Mn \cdot Cu \cdot NaCl$ (ЭЛ-580, ЭЛ-585) возбуждались циклами периодических (с частотой в 28 Гц) механических ударов вибратора со стальным шариком. Средняя яркость слоев падает сильно на первые 3-4 цикла возбуждения в 6000 ударов каждый. Ход деградации аппроксимируется формулой $I(n) = I(0) (1+n)^{-p}$, где $I(n)$ — средняя яркость за n -ый цикл возбуждения, а $p = 1,3 + 1,5$. Нанесение на зерна люминофора слоя с повышенной проводимостью, сильно (80-100 раз) снижающего яркость электролюминесценции, лишь незначительно (на 30-40%) уменьшает яркость люминесценции ударами. Делается вывод, что существенным в процессе возбуждения люминесценции механическими ударами является образование микротрещин в кристаллах люминофора.

Илл. — 5. Библ. — 6 назв.

О роли поверхности в старении электролюминофоров. Л.Д. Матизен. Э.К. Тальвисте, А.-А. Таммик. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412. Тарту, 1977, с. 67-78.

Старение цинк-сульфидных электролюминофоров рассматривается как результат ассоциации заряженных дефектов на поверхностях раздела фаз диэлектрик — Cu_2S - ZnS в гетерогенном электролюминесцентном слое. Анализируются известные типичные изменения в характеристиках ЭЛ слоев при старении с точки зрения предлагаемой модели. Проведенный анализ кривых старения в температурном интервале $+ (20+80)^\circ C$ показывает, что старение протекает по двухстадийной модели с энергией активации медленно спадающей части яркости в 0,3 эВ.

Илл. — 6. Библ. — 24 назв.

Свечение люминофоров $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$ при возбуждении постоянным напряжением и униполярными прямоугольными импульсами напряжения. О.Н. Казанкин, А.Л. Королев, Г.А. Паранин, Ф.М. Пекерман. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 79-87.

Исследовались люминофоры $ZnS \cdot Mn \cdot Cu$, светящиеся в постоянном электрическом поле. Были определены оптимальные концентрации меди и марганца, показано, что спад яркости обусловлен расширением высокоомного слоя у анода и что яркость стабилизируется последовательно включенным сопротивлением. Приведены кривые послесвечения, спектры фото- и электролюминесценции.

Илл. - 7. Библ. - 5 назв.

Электролюминесцентные матричные индикаторы, возбуждаемые постоянным током. Э.В. Баранова, В.И. Овчинников. Уч. зап. Тартуского ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 88-97.

Описывается конструкция герметизированного электролюминесцентного индикатора, возбуждаемого постоянным током. Приводятся характеристики индикаторов, возбуждаемых постоянным током в непрерывном и импульсном режимах. Полученные яркости на порядок выше яркости ЭЛ индикаторов, возбуждаемых переменным током. Коэффициент нелинейности ЭЛ индикаторов постоянного тока в 2-3 раза выше коэффициента нелинейности ЭЛ индикаторов переменного тока.

Илл. - 6. Библ. - 6 назв.

УДК 535.376.2

К вопросу о герметизации электролюминесцентных индикаторов. И.М. Дубовицкая, В.Н. Федина, К.А. Ильмоя. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 412, Тарту, 1977, с. 98-107.

В работе исследуется влияние растворителей на скорость старения герметизированных электролюминесцентных конденсаторов. На основании экспериментального материала делается вывод, что растворители, способные давать ассоциаты, приводят к ускоренному старению порошковых электролюминесцентных конденсаторов.

Илл. - 5. Библ. - 2 назв.

УДК 53.07/08 + 53:001.89

Влияние защитного покрытия на влагостойкость тонкопленочных конденсаторов. И.М. Дубовицкая, И.Г. Казакин, В.С. Степанский. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та. вып. 412, Тарту, 1977, с. 108-111.

Исследовано влияние скорости напыления и толщины защитной пленки на влагостойкость тонкопленочных конденсаторов. В качестве диэлектрика конденсатора опробована моноокись германия. Материалом защитной пленки служил фтористый алюминий. Полученные результаты позволяют рекомендовать AlF_3 в качестве защитного покрытия для микросхем.

Илл. - 2. Библ. - 3 назв.

Ученые записки Тартуского государственного университета.
Выпуск 412. ТРУДЫ ПО ЭЛЕКТРОЛОМИНЕСЦЕНЦИИ УГ. На русском
языке. Резюме на английском языке. Тартуский государст-
венный университет. ЭССР, г. Тарту, ул. Оликооли, 18.
Ответственный редактор Л. Савихина. Корректоры И. Пауска,
К. Тигане. Сдано в печать 20/01 1977. Бумага печатная
30x45 1/4. Печ. листов 8,0. Учетно-изд. листов 6,29. МВ
00125. Тираж 800. Типография ТГУ, ЭССР, г. Тарту, ул. Пял-
сони, 14. Заказ № 29. Цена 63 коп.